
Untersuchungen zu disilanbasierten Makrocyclen
als Liganden für *p*- und *d*-Block Metallionen sowie
zu siloxanbasierten Käfigverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Marcel Köster , M.Sc.

aus Troisdorf

Marburg (Lahn) 2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Hochschulkennziffer: 1180

Eingereicht am: 05.12.2019

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2016 bis Januar 2020 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch am Fachbereich der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am:

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Hochschulkennziffer: 1180

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel

„Untersuchungen zu disilanbasierten Makrocyclen als Liganden für *p*- und *d*-Block Metallionen sowie zu siloxanbasierten Käfigverbindungen“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 05.12.2019

(Marcel Köster)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Ether.....	1
1.2 Kronenether	1
1.2.1 Allgemeines & Nomenklatur	1
1.2.2 Koordinationsverhalten von Kronenethern	2
1.2.3 Variationen von Kronenethern	4
1.2.4 Anwendungen von Kronenethern.....	6
1.3 Silane	7
1.3.1 Allgemeines.....	7
1.3.2 Technische Bedeutung von Silanen	8
1.4 Siloxane	9
1.4.1 Allgemeines.....	9
1.4.2 Silikone.....	10
1.4.3 Die Silizium-Sauerstoff-Bindung.....	11
1.5 Cyclische Siloxane.....	13
1.5.1 Monocyclische und bicyclische Siloxane	13
1.5.2 Kronenether mit Si ₂ Me ₄ -Einheiten	15
2. Zielsetzung	18
3. Ergebnisse und Diskussion.....	20
3.1 Allgemeines	20
3.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Übergangsmetallverbindungen	20
3.2.1 Theoretischer Hintergrund	20
3.2.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Mangan(II) ..	21
3.2.3 Umsetzung von siliziumbasierten Kronenethern mit weiteren Übergangsmetallverbindungen.....	32

3.2.4 Zusammenfassung des Kapitels.....	35
3.3 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit <i>p</i> -Block Verbindungen	36
3.3.1 Theoretischer Hintergrund.....	36
3.3.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 13 Verbindungen	36
3.3.3 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 14 Verbindungen	48
3.3.4 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 15 Verbindungen	63
3.3.5 Zusammenfassung des Kapitels.....	67
3.4 Versuche zur Koordination von siliziumbasierten Kronenethern mit <i>f</i> -Block Verbindungen	69
3.5 Darstellung eines neuartigen Silakronenethers	72
3.6 Neuartige bicyclische Siloxane	76
3.6.1 Theoretischer Hintergrund.....	76
3.6.2 Darstellung neuartiger verzweigter Silane.....	76
3.6.3 Darstellung eines neuartigen bicyclischen Siloxans	78
3.6.4 Zusammenfassung des Kapitels.....	83
4. Zusammenfassung.....	84
5. Summary	90
6. Experimentaltel	96
6.1 Arbeitstechnik & analytische Messmethoden	96
6.1.1 Arbeitstechnik.....	96
6.1.2 Analytische Messmethoden	96
6.1.3 Eingesetzte Ausgangsverbindungen	98
6.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Übergangsmetallverbindungen.....	99

6.2.1 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)]$ (2)	99
6.2.2 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1\text{-Sila}[17]Krone\text{-}6)]$ (4).....	100
6.2.3 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,3,8,10\text{-tetrasila}[14]Krone\text{-}6)]$ (7)	101
6.2.4 Synthese von $[(I_3)_2(\mu\text{-IMn})_2(1,3,11,13\text{-tetrasila}[20]Krone\text{-}8)]$ (8)	102
6.2.5 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,3,5\text{-trisila}[15]Krone\text{-}6)]$ (10).....	103
6.2.6 Synthese von $[(OTf)_2Co(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)]$ (11)	104
6.3 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 13- Verbindungen.....	105
6.3.1 Synthese von $[IGa(1,2,7,8\text{-tetrasila}[12]Krone\text{-}4)][GaI_4][Ga_2I_7]$ (12)	105
6.3.2 Synthese von $[Cl_3InIn(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)Cl]$ (13).....	106
6.3.3 Synthese von $[H_2CClIn(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)Cl][GaCl_4]$ (14)	107
6.3.4 Synthese von $[In(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)][GaCl_4]$ (15).....	108
6.3.5 Synthese von $[Tl(1,2\text{-disila}[18]Krone\text{-}6)][GaCl_4]$ (16)	109
6.4 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 14- Verbindungen.....	110
6.4.1 Synthese von $[Cl_2Ge(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)]$ (17).....	110
6.4.2 Synthese von $[Cl_2Sn(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)]$ (18).....	111
6.4.3 Synthese von $[TfOGe(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)][OTf]$ (19).....	112
6.4.4 Synthese von $[TfOSn(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)][OTf]$ (20)	113
6.4.5 Synthese von $[TfOPb(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)][OTf]$ (21)	114
6.4.6 Synthese von $[(TfO)_2Sn(1,2\text{-disila}[18]Krone\text{-}6)]$ (22).....	115
6.4.7 Synthese von $[Pb(1\text{-sila}[14]Krone\text{-}5)_2][I_{10}]$ (23)	116
6.4.8 Synthese von $[SnCl(1,2,4,5\text{-Tetrasila-benzo}[15]krone\text{-}5)]_2[Sn(OTf)_4]$ (24)	117
6.5 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 15- Verbindungen.....	118
6.5.1 Synthese von $[ClSb(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)][OTf]_2$ (25).....	118
6.5.2 Synthese von $[ClBi(1,2\text{-disila}[15]Krone\text{-}5)OTf][OTf]$ (26).....	120

6.6 Versuche zur Koordination von siliziumbasierten Kronenethern mit <i>f</i> -Block Verbindungen	121
6.6.1 Synthese von [HNEt ₃] ₂ [UBr ₆] (27).....	121
6.7 Darstellung eines neuartigen Silakronenethers	122
6.7.1 Synthese von 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (28)	122
6.8 Neuartige bicyclische Siloxane	123
6.8.1 Synthese von BrSi(SiMe ₂ Ph) ₃ (29)	123
6.8.2 Synthese von ISi(SiMe ₂ Ph) ₃ (30).....	124
6.8.3 Synthese von SIMesPSi(Me) ₂ -Si {μ-(O(SiMe ₂) ₂) ₂ μ-(O)} Si-Si(Me) ₂ PSIMes (31)	125
7. Literaturverzeichnis	127
8. Anhang	133
8.1 Kartesische Koordinaten der quantenchemischen Berechnungen.....	133
8.2 Kristallographische Daten	136
8.2.1 [(I ₃) ₂ Mn(1,2-disila[15]Krone-5)]·DCM (2).....	136
8.2.2 [(I ₃) ₂ Mn(1-Sila[17]Krone-6)]·DCM (4)	137
8.2.3 [(I ₃) ₂ Mn(1,3,8,10-tetrasila[14]Krone-6)] (7)	138
8.2.4 [(I ₃) ₂ (μ-IMn) ₂ (1,3,11,13-tetrasila[20]Krone-8)]·I ₂ (8)	139
8.2.5 [(I ₃) ₂ Mn(1,3,5-trisila[15]Krone-6)] (10).....	140
8.2.6 [(OTf) ₂ Co(1,2-disila[15]Krone-5)] (11)	141
8.2.7 [IGa(1,2,7,8-tetrasila[12]Krone-4)][GaI ₄][Ga ₂ I ₇] (12)	142
8.2.8 [Cl ₃ InIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl]·DCM (13)	143
8.2.9 [H ₂ CClIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl][GaCl ₄] (14)	144
8.2.10 [In(1,2-disila[15]Krone-5)][GaCl ₄] (15).....	145
8.2.11 [Tl(1,2-disila[18]Krone-6)][GaCl ₄] (16)	146
8.2.12 [TfOGe(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (19).....	147
8.2.13 [TfOSn(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (20)	148
8.2.14 [TfOPb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (21)	149

8.2.15 [(TfO) ₂ Sn(1,2-disila[18]Krone-6)] (22)	150
8.2.16 [Pb(1-sila[14]Krone-5) ₂][I ₁₀]·DCM (23)	151
8.2.17 [SnCl(1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]krone-5)] ₂ [Sn(OTf) ₄] (24).....	152
8.2.18 [ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] ₂ (25)	153
8.2.19 [ClBi(1,2-disila[15]Krone-5)OTf][OTf] (26)	154
8.2.20 [HNEt ₃] ₂ [UBr ₆]·DCM (27)	155
8.2.21 BrSi(SiMe ₂ Ph) ₃ (29)	156
8.2.22 ISi(SiMe ₂ Ph) ₃ (30).....	157
8.2.23 SiMesPSi(Me) ₂ -Si{μ-(O(SiMe ₂) ₂) ₂ μ-(O)} Si-Si(Me) ₂ PSiMes (31).....	158

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Benennung von Kronenethern nach IUPAC (oben) und mit deren Trivialnamen (unten).	2
Abbildung 2: Beispiele von Kronenetherkomplexen: $[\text{NaClO}_4([15]\text{Krone-5})]$ (oben links), $[\text{SbCl}_2([18]\text{Krone-6})][\text{SbCl}_6]$ (unten links), $[\text{ScCl}_2(\text{benzo-}[15]\text{Krone-5})][\text{SbCl}_6]$ (oben rechts) und $[\text{PrCl}_3([15]\text{Krone-5})]$ (unten rechts); die nicht koordinierenden Anionen wurden der Übersicht halber nicht mit abgebildet.	3
Abbildung 3: Anordnungsmodi von Kronenethernkomplexen.	4
Abbildung 4: Variationen von Kronenethern: Die Calixkrone 1,3- <i>p-tert</i> -Butylcalix[4]Krone-5 (links) und der inverse Kronenether (<i>o</i> -C ₆ F ₄ Hg) ₃ (rechts).	5
Abbildung 5: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan bzw. [2.2.2]Kryptand.	6
Abbildung 6: Verschiedene Silane: Monosilan (links), Tris(trimethylsilyl)silan (mitte) und ein bei 25 °C stabiles Silylen (rechts).	8
Abbildung 7: Verschiedene Formen der Siloxane mit R = H, Alkyl, Aryl: Links kettenförmig, Mitte cyclisch, rechts ein Silsesquioxan.	10
Abbildung 8: Beispielhaftes Polysiloxan mit den verschiedenen Funktionalitäten M, D, T und Q.	11
Abbildung 9: Ringspannung und elektrostatische Abstoßung hervorgerufen durch eine Komplexierung bei $[\text{LiD}_6]^+$ (links) und bei $[\text{Li}([18]\text{Krone-6})]^+$ (rechts). ^[81] Copyright 2017 American Chemical Society.	13
Abbildung 10: Die bicyclische Siloxanverbindung $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$	15
Abbildung 11: Die Komplexe von Na ⁺ und Sr ²⁺ mit Disilakronenethern: $[\text{Na}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{ClO}_4]$ (links) und $[\text{Sr}(1,2\text{-disila}[18]\text{Krone-6})\text{I}_2]$ (rechts). ^[94,95]	16
Abbildung 12: Der Tetrasilakronenetherkomplex $[\text{Ca}(1,2,4,5\text{-tetrasilabenzo}[15]\text{Krone-5})\text{I}_2]$ (links) und die „Mismatch“-	17
Abbildung 13: Hybride Kronenether mit ein, zwei, drei bzw. vier Si ₂ Me ₄ -Einheiten.	19
Abbildung 14: Molekülstruktur von 2·DCM im Kristall.	22
Abbildung 15: Molekülstruktur von 4·DCM im Kristall.	24

Abbildung 16: Molekülstrukturen von 7 (links) und 8 ·I ₂ (rechts) im Kristall.	26
Abbildung 17: Molekülstruktur von 10 ·I ₂ im Kristall.	29
Abbildung 18: ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR-Spektrum der Umsetzung von 5 mit I ₂	31
Abbildung 19: Molekülstruktur von 11 im Kristall.	33
Abbildung 20: Das Kation von 12 im Kristall.	37
Abbildung 21: Molekülstruktur von 13 im Kristall.	39
Abbildung 22: Das Kation von 14 im Kristall.	41
Abbildung 23: Das Kation von 15 im Kristall.	44
Abbildung 24: Das Kation von 16 im Kristall.	45
Abbildung 25: Höchst besetzte Molekülorbitale mit Elektronendichte am niedervalentem Metall-Ion von 15 (HOMO-1, links) und 16 (HOMO-7, rechts) mit einem Orbitalgrenzwert von 0.045 a.u.	47
Abbildung 26: Die Kationen und die koordinierenden Anionen von 19-21 im Kristall, die nicht-koordinierenden Anionen wurden zur besseren Übersicht nicht mit abgebildet.	49
Abbildung 27: Molekülstruktur von 22 im Kristall.	53
Abbildung 28: Abbildung 29: Höchst besetzte Molekülorbitale mit Elektronendichte am niedervalentem Metall-Ion von 20 (HOMO-7, links) und 22 (HOMO-1, rechts) mit einem Orbitalgrenzwert von 0.045 a.u.	55
Abbildung 30: Struktur von 23 ·DCM im Kristall mit zwei vollständigen Kationen und Anionen. (I-I-Bindungslängen, die größer als 360 pm sind, sind schwarz gestrichelt angegeben.)	56
Abbildung 31: Molekülstrukturen von C ₂₂ H ₁₆ F ₆ Ge ₂ O ₁₄ S ₂ (links) und C ₂₂ H ₂₈ F ₆ O ₁₄ PbS ₂ (rechts) im Kristall.	58
Abbildung 32: Molekülstruktur von 24 ·im Kristall (links) und ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit nur einem Kation von 24 (rechts).	60
Abbildung 33: Höchst besetztes Molekülorbital mit Elektronendichte am niedervalentem Metall-Ion von 24 (HOMO-4) mit einem Orbitalgrenzwert von 0.045 a.u.	62
Abbildung 34: Molekülstruktur von C ₁₀ H ₂₈ Cl ₄ Ge ₂ O ₈ · im Kristall.	63
Abbildung 35: Das Kation von 25 im Kristall.	64
Abbildung 36: Molekülstruktur von 26 ·DCM im Kristall.	65

Abbildung 37: Molekülstruktur von $C_{11}H_{14}Cl_2F_3O_7SSb$ im Kristall.....	67
Abbildung 38: Molekülstruktur von 27 ·DCM im Kristall.....	69
Abbildung 39: $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $HO-Si_2Me_4-OH$ mit $nBuLi$ und $H-Si_2Me_4-Cl$	73
Abbildung 40: $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 28 in C_6D_6	75
Abbildung 41: Molekülstrukturen von 29 (links) und 30 (rechts) im Kristall.....	77
Abbildung 42: Molekülstruktur von 31 im Kristall.	81
Abbildung 43: Molekülstrukturen von $[(I_3)_2Mn(1,2-disila[15]Krone-5)]$ (2)·DCM (links) und $[(I_3)_2Mn(1,3,5-trisila[15]Krone-6)]$ (10)· I_2 (rechts) im Kristall.....	85
Abbildung 44: Die Kationen von $[Cl_3InIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl]$ (13) (links), $[SnCl(1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]krone-5)]_2[Sn(OTf)_4]$ (24) (Mitte) und $[ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf]_2$ (25) (rechts) im Kristall. Zur besseren Übersicht wurden die nicht-koordinierenden Anionen nicht mit abgebildet und bei 24 zudem nur ein Kation.	87
Abbildung 45: Molekülstruktur von $SIMesPSi(Me)_2-Si\{\mu-(O(SiMe_2)_2)_2\mu-(O)\}Si-Si(Me)_2PSIMes$ (31) im Kristall.	89

Schemenverzeichnis

Schema 1: Reaktionen von Silanen in industriellen Prozessen.	8
Schema 2: Beispielhafte Darstellung von Siloxanen.....	9
Schema 3: Mögliche <i>Lewis</i> -Formeln der Si-O-Si-Bindung, Resonanzstrukturen sind der übersichtlichthalber nicht gezeigt: Links die kovalente, in der Mitte die klassische und rechts die ionische Schreibweise (R = H, Alkyl, Halogen). ^[71]	12
Schema 4: Abschwächung der <i>Lewis</i> -Basizität des O-Atoms der Si-O-Bindung durch negative Hyperkonjugation und dessen Konkurrenz bei einer potentiellen Koordination mit <i>Lewis</i> - Säuren. Zur besseren Übersicht ist die negative Hyperkonjugation des $p_x(O)$ - bzw. $p_y(O)$ - Orbitals in zwei Schemen aufgeteilt.	12
Schema 5: Schematische Darstellung zur Koordination von Tetrasilakronenethern mit (Halb-)Metallsalzen des <i>p</i> -, <i>d</i> - und <i>f</i> -Blocks.....	18
Schema 6: Schematische Darstellung neuartiger bicyclischer Siloxane mit einem koordinierenden Substituenten R.....	19
Schema 7: Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,2-disila[15]Krone-5)]$ (2).....	21
Schema 8: Synthese von $[(I_3)_2Mn(1-Sila[17]Krone-6)]$ (4).	23
Schema 9: Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,3,8,10-tetrasil[14]Krone-6)]$ (7) und $[(I_3)_2(\mu-$ $IMn)_2(1,3,11,13-tetrasil[20]Krone-8)]$ (8).	25
Schema 10: Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,3,5-trisila[15]Krone-6)]$ (10).	28
Schema 11: Synthese von $[(OTf)_2Co(1,2-disila[15]Krone-5)]$ (11).....	33
Schema 12: Synthese von $[IGa(1,2,7,8-tetrasil[12]Krone-4)][GaI_4][Ga_2I_7]$ (12).....	37
Schema 13: Synthese von $[Cl_3InIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl]$ (13).	39
Schema 14: Synthese von $[H_2CClIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl][GaCl_4]$ (14).....	41
Schema 15: Synthese von $[In(1,2-disila[15]Krone-5)][GaCl_4]$ (15).	43
Schema 16: Synthese von $[Tl(1,2-disila[18]krone-6)][GaCl_4]$ (16).....	45
Schema 17: Synthese von $[Cl_2Ge(1,2-disila[15]Krone-5)]$ (17) bzw. $[Cl_2Sn(1,2-$ $disila[15]Krone-5)]$ (18), für 17 wurde das $GeCl_2 \cdot$ Dioxan-Addukt als Edukt verwendet.	48

Schema 18: Synthese von [TfOGe(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (19), [TfOSn(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (20) und [TfOPb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (21), für 19 wurde das GeCl ₂ ·Dioxan-Addukt als Edukt verwendet.	49
Schema 19: Synthese [(TfO) ₂ Sn(1,2-disila[18]Krone-6)] (22).....	52
Schema 20: Synthese von [Pb(1-sila[14]Krone-5) ₂][I ₁₀] (23).	56
Schema 21: Synthese von [SnCl(1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]krone-5)] ₂ [Sn(OTf) ₄] (24).	59
Schema 22: Synthese von [ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] ₂ (25) und [ClBi(1,2-disila[15]Krone-5)OTf][OTf] (26).....	63
Schema 23: Möglicher Syntheseweg zur Darstellung eines Hexasilakronenethers.	72
Schema 24: Möglicher Syntheseweg zur Darstellung eines Tetrasilakronenethers mit Mono- und Disilaneinheiten.	74
Schema 25: Synthese von 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (28).	74
Schema 26: Synthese von BrSi(SiMe ₂ Ph) ₃ (29) und ISi(SiMe ₂ Ph) ₃ (30).....	76
Schema 27: Versuche zur Darstellung von bicyclischen Siloxanen mit einer koordinierenden Gruppe am Brückenkopfatom.....	79
Schema 28: Umsetzungen von Cl-Si{O(SiMe ₂) ₂ } ₃ -Si-Cl mit verschiedenen Basen.	79
Schema 29: Synthese von SIMesPSi(Me) ₂ -Si{μ-(O(SiMe ₂) ₂) ₂ μ-(O)} Si-Si(Me) ₂ PSIMes (31).	80
Schema 30: Synthese von 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (28).	88

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Hohlraumdurchmesser verschiedener Kronenether im Vergleich zu dem Ionendurchmesser d der Alkalikationen.	3
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 2 ·DCM.....	22
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 4 ·DCM.....	24
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 7	26
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 8 ·I ₂	27
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 10 ·I ₂	29
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 11	34
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 12	38
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 13	40
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 14	42
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 15	44
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 16	46
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 19-21	50
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 22	53
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 23	57
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 24	60
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 25	64
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 26 ·DCM.....	66
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 27 ·DCM.....	70
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 29	77
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 30	77
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 31	81
Tabelle 23: Verwendete Standards der verschiedenen NMR-spektroskopischen Kerne.	96
Tabelle 24: Kartesische Koordinaten, in Å, von [In(1,2-disila[15]krone-5)] ⁺ (links) und [Tl(1,2-disila[18]krone-6)] ⁺ (rechts) optimiert am DFT Level.....	133

Tabelle 25: Kartesische Koordinaten, in Å, von [Sn(1,2-disila[15]Krone-5)] ²⁺ (links) und [(Sn(1,2-disila[18]Krone-6)] ²⁺ (rechts) optimiert am DFT Level.....	134
Tabelle 26: Kartesische Koordinaten, in Å, von [SnCl(1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]krone-5)] ⁺ optimiert am DFT Level.	135

Abkürzungsverzeichnis

Bn – Benzyl (CH_2Ph)

BnK – Benzylkalium

Cp – cyclopentadienyl

Cp^* – penta-methylcyclopentadienyl

CVD – (engl. *Chemical vapour deposition*) – chemische Gasphasenabscheidung

DCM – Dichlormethan

DEE – Diethylether

Dipp – 2,6-Di-*iso*-propylphenyl

DMSO – *N,N*-Dimethylsulfoxid

en – Ethylendiamin

EN – Elektronegativität

ESR – Elektron-Spin-Resonanz

et al. – (lat. *et alii*, *et aliae*, *et alia*) – und andere

HMDS – Hexamethyldisilanzanid [$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$][–]

HOMO – (engl. *highest occupied molecular orbital*) – höchstes besetztes Molekülorbital

i.d.R. – in der Regel

*i*Pr – *iso*-Propyl

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

KZ – Koordinationszahl

LUMO – (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

Me – Methyl

MeLi – Methyllithium

Mes – Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)

MOF – (engl. *metal-organic framework*) – Metallorganische Gerüstverbindungen

*n*Bu – *n*-butyl

NHC – *N*-heterocyclisches Carben

OTf – Triflat [F_3CSO_3][–]

Ph – Phenyl

py – Pyridin

sog. – sogenannte/n

*t*Bu – *tert*-Butyl

TCCA – Trichlorisocyanursäure

TFT – α,α,α -Trifluortoluol

Me_3SiOTf – Trimethylsilyltrifluormethansulfonat

THF – Tetrahydrofuran

tol – Toluol

u.a. – unter anderem

u.v.m. – und vieles mehr

WCA – (engl. *weakly coordinating anion*) – schwach koordinierendes Anion

z.B. – zum Beispiel

1. Einleitung

1.1 Ether

Ether sind eine organische Verbindungsklasse des Typs R^1-O-R^2 (R = Alkyl, Aryl), demnach bestehen diese aus zwei Alkylgruppen, die über ein Sauerstoffatom verbunden sind.^[1] Dabei gibt es symmetrische offenkettige Ether wie z.B. Diethylether sowie unsymmetrische offenkettige Ether wie z.B. Methyl-*tert*-butylether, aber auch cyclische Ether wie z.B. Tetrahydrofuran.^[2] Zudem sei auch die Gruppe der Polyether erwähnt, diese Moleküle enthalten im Vergleich mehr als nur eine Etherfunktion. Ein Vertreter der Polyether ist das natürlich vorkommende Brevetoxin B, welches als Neurotoxin Teil von maritimen Algen ist.^[1] Eine Untergruppe der Polyether sind die Kronenether, auf diese wird gesondert in Kapitel 1.2 eingegangen. Die bereits 1852 von *Alexander W. Williamson* entdeckte und nach ihm benannte *Williamson*-Ethersynthese ist eine der möglichen Darstellungen von Ethern. Dabei reagiert ein Alkoholat als ein Nukleophil mit z.B. einem Halogenalkan in polaren Lösungsmitteln wie DMSO.^[3] Ether finden in der präparativen Chemie oft Anwendung als polares Lösungsmittel aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Stabilität gegenüber Oxidations- und Reduktionsmitteln.^[2] Weiterhin sind Ether aufgrund der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom gute Liganden und können z.B. das *Grignard*-Reagenz im *Schlenk*-Gleichgewicht stabilisieren.^[4]

1.2 Kronenether

1.2.1 Allgemeines & Nomenklatur

Kronenether sind, wie in Kapitel 1.1. erwähnt, Vertreter der Ether, genauer der cyclischen Polyether. Hier verbinden mehrere Sauerstoffatome Alkylgruppen (meist Ethyleneinheiten) und bilden einen mehrzähligen Makrocyclus aus.^[2] Die Entdeckung der Kronenether gelang *Charles J. Pedersen* 1967 bei einer Reaktion zur Komplexierung eines Kations ausgehend von 1,2-Dihydroxybenzol und Hydroxylen, dabei fiel 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien (Dibenzo-[18]Krone-6) als Nebenprodukt aus. Daraus resultierend konnten weitere dieser Polyether mit verschiedenen Ringgrößen gezielt dargestellt und mit ihnen viele unterschiedliche Metall- wie auch Ammoniumkationen komplexiert werden, was die hervorragenden Komplexierungseigenschaften der Kronenether aufzeigte. Die Synthese der freien Kronenether gelang dabei u.a. durch die Umsetzung von Dialkoholen mit Dichlororganen (meist $Cl-(CH_2CH_2O)_nCH_2-CH_2-Cl$) in Gegenwart der Hilfsbase NaOH.^[5,6]

Für seine Untersuchungen zum Design von *host-guest* Komplexen erhielt *Charles J. Pedersen* zusammen mit *Donald J. Cram* und *Jean-Marie Lehn* 1987 den Nobelpreis für Chemie.^[7]

Diese Makrocyclen weisen nach IUPAC komplizierte Namen auf. Da sie außerdem kronenartig aussehen und die Eigenschaft haben Kationen wie eine Krone zu umschließen folgte eine vereinfachte Nomenklatur und der Trivialname Kronenether.^[6] Bei der gebräuchlicheren Benennung wird zuerst die Gesamtzahl der Atome im Polyether genannt, gefolgt vom namensgebendem Wort *Krone* und zuletzt die Anzahl der Sauerstoffatome im Polyether: beispielsweise [15]Krone-5. Durch einen Präfix kann weiterhin die Anzahl und Art der Substituenten am Ring angegeben werden (z.B. Benzo-), wobei diese meist symmetrisch angeordnet sind, für Ausnahmefälle wird der Präfix *asymm.* verwendet.^[6]

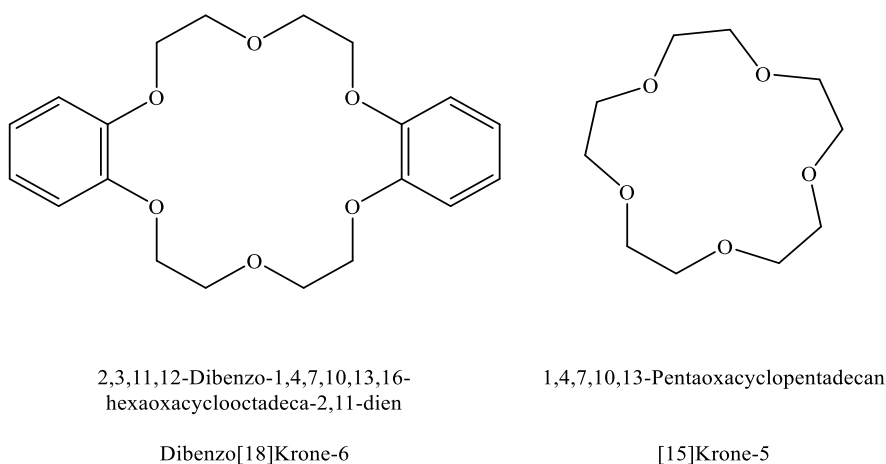


Abbildung 1: Benennung von Kronenethern nach IUPAC (oben) und mit deren Trivialnamen (unten).

Bei einem Austausch eines Sauerstoffatoms in einem Kronenether durch ein Heteroatom, wie z.B. N, P oder S, wird eine Vorsilbe, welche das jeweilige Heteroatom betitelt (hier: Aza-, Phospha-, Thio-), benutzt.^[2]

1.2.2 Koordinationsverhalten von Kronenethern

Kronenether mit ihren unzähligen verschiedenen Substitutionsmustern sind mittlerweile in vielen Gebieten der Chemie zu finden. Im Folgenden wird eine Übersicht über die Komplexeierungseigenschaften und wichtigsten Anwendungen gegeben.^[8–12] Kronenether sind ein gängiges Komplexeierungsreagenz und in der Lage *s*-, *p*-, *d*- und auch *f*-Block-Kationen zu koordinieren, beispielhaft seien hier $[\text{NaClO}_4][15]\text{Krone-5}]$, $[\text{SbCl}_2(18)\text{Krone-6}][\text{SbCl}_6]$, $[\text{ScCl}_2(\text{benzo-}[15]\text{Krone-5})][\text{SbCl}_6]$ und $[\text{PrCl}_3(15)\text{Krone-5}]$ genannt (s. Abbildung 2).^[13–16]

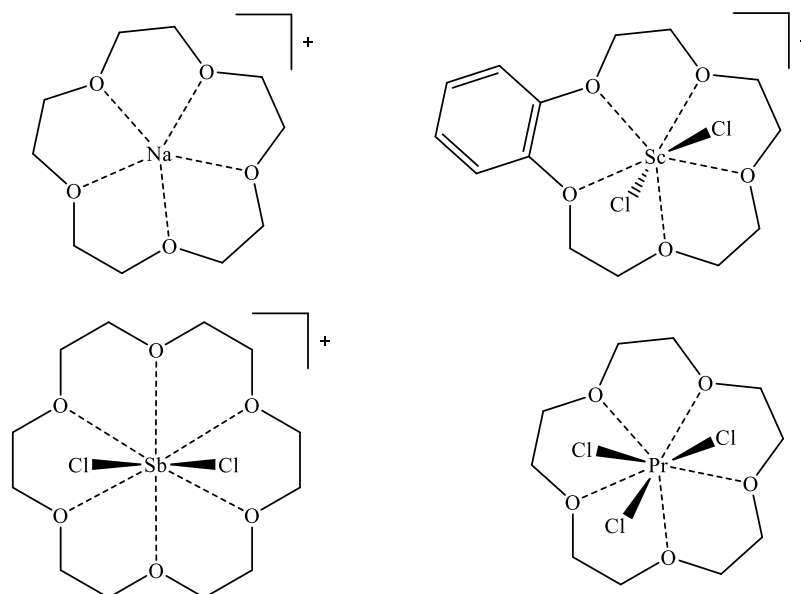


Abbildung 2: Beispiele von Kronenetherkomplexen: $[\text{NaClO}_4([\text{15}]\text{Krone-5})]$ (oben links), $[\text{SbCl}_2([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{SbCl}_6]$ (oben rechts), $[\text{SbCl}_2(\text{benzo-}[\text{15}]\text{Krone-5})][\text{SbCl}_6]$ (unten links) und $[\text{PrCl}_3([\text{15}]\text{Krone-5})]$ (unten rechts); die nicht koordinierenden Anionen wurden der Übersicht halber nicht mit abgebildet.

Die Metall-Ligand-Wechselwirkung der Kronenether, welche mit ihren freien Elektronenpaaren als *Lewis*-Basen dienen, hängt vor allem vom Verhältnis der Ringgröße zum Ionenradius der Kationen, welche als *Lewis*-Säuren fungieren, ab. Tabelle 1 zeigt das Verhältnis des Hohlraumdurchmessers verschiedener Kronenether mit dem des Ionendurchmessers d der Alkalimetallkationen.^[17]

Tabelle 1: Hohlraumdurchmesser verschiedener Kronenether im Vergleich zu dem Ionendurchmesser d der Alkalikationen.

Kronenether	Durchmesser des Kronenethers in [Å]	Kationen	Ionendurchmesser d in [Å]
[12]Krone-4	1.2 – 1.5	Li^+	1.46 (KZ = 4) ^[18]
[15]Krone-5	1.7 – 2.2	Na^+	2.28 (KZ = 5) ^[18]
[18]Krone-6	2.6 – 3.2	K^+	3.04 (KZ = 6) ^[18]
		Rb^+	3.32 (KZ = 6) ^[18]
[21]Krone-7	3.4 – 4.3	Cs^+	3.76 (KZ = 8) ^[18]
		Fr^+	3.88 (KZ = 6) ^[18]

Passen die Größe des Kronenethers und des Kations wie in Tabelle 1 gezeigt besonders gut zusammen, ergeben sich besonders stabile Komplexe. So ist z.B. die Komplexstabilität von $[\text{K}[\text{18}]\text{Krone-6}]^+$ wesentlich höher als die von $[\text{Li}[\text{18}]\text{Krone-6}]^+$.^[18] Jedoch kann es auch zu einer Koordination der Makrocyclen trotz eines zu großen oder kleinen Ionenradius des Kations im Vergleich zum Hohlraumdurchmesser des Kronenethers kommen. In diesen Fällen entstehen, je nach Größe oder Struktur der zu koordinierenden Verbindungen, verschiedene Anordnungen der Komplexstrukturen. Die Polyether können die Kationen umschließen (a), teilweise umhüllen (b), nahezu vollständig einwickeln (c) oder sie bilden mit ihnen

Halbsandwich- (d) bzw. Sandwich-Komplexe (e) aus (s. Abbildung 3).^[18] Ein Beispiel für einen Halbsandwich-Komplex ist das oben genannte $[\text{PrCl}_3([\text{15}]\text{Krone-5})]$, für einen Sandwich-Komplex $[\text{Co}([\text{12}]\text{Krone-4})_2]\text{I}_{18}$.^[16,19]

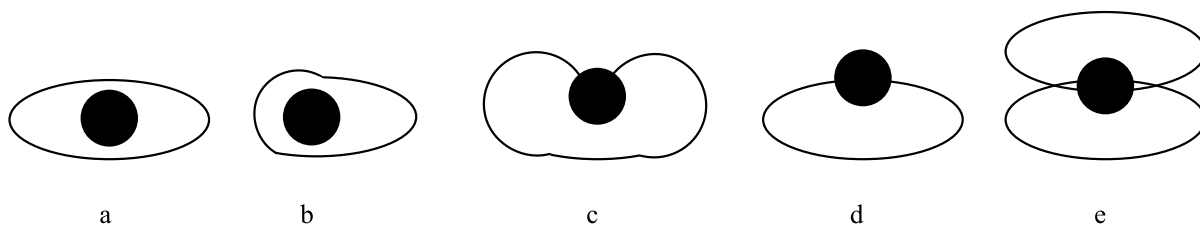


Abbildung 3: Anordnungsmodi von Kronenethernkomplexen.

Kronenether werden auch eingesetzt um Metallcluster wie die polyanionischen *Zintl*-Phasen zu kristallisieren.^[20] Ihr Einsatz als vor allem günstige Komplexbildner erfolgt hierfür u. a. in einer Schmelze bei 40-50 °C mit den jeweiligen stöchiometrischen Einwaage für *Zintl*-Phasen von z.B. Kalium und Zinn.^[21] Beispiele für solche polyanionischen Verbindungen, die mit Hilfe von Kronenethern kristallisiert werden konnten, sind $[\text{K}_4\text{Sn}_9([\text{18}]\text{Krone-6})_3]\cdot\text{en}$ (en = Ethylendiamin), $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Si}_9]\cdot\text{py}$ (py = Pyridin) oder $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4[\text{Pb}_9]\cdot\text{en}\cdot\text{tol}$ (tol = Toluol).^[21-23]

1.2.3 Variationen von Kronenethern

Die akademische Forschung der Kronenether und ihrer Reaktionen hat sich in den Jahren seit ihrer Entdeckung ständig erweitert und nunmehr sind auch Variationen entwickelt worden, die mitunter stark von den ursprünglichen Makrocyclen abweichen. Eine Variation z.B. sind die sog. Calixkronen, eine Kombination aus Kronenethern und den Calixarenen.^[9,24] Calixarene sind makrocyclische Verbindungen, die durch Oligomerisierung von Phenol und Formaldehyd isoliert werden können.^[9,24] Für die Darstellung von Calixkronen wie z.B. 1,3-*p-tert*-Butylcalix[4]Krone-5 (s. Abbildung 4 links) wird das Calixaren *p-tert*-Butylcalix[4]aren mit Tetraethylenglykolditosylat und zwei Äquivalenten *t*-BuOK umgesetzt.^[25] So entsteht eine Verbindung aus vier miteinander verknüpften Phenoleinheiten, die an zwei Positionen mit Ethylenglykol-Einheiten verbrückt sind. Meist bilden die Calixkronen kelchartige Strukturen aus und sind wie die Kronenether in der Lage diverse Kationen zu komplexieren, wie z.B. K^+ in $[\text{K}(1,3\text{-Dimethoxy-}p\text{-tert-butylcalix[4]Krone-5})][\text{Pikrat}]$.^[26]

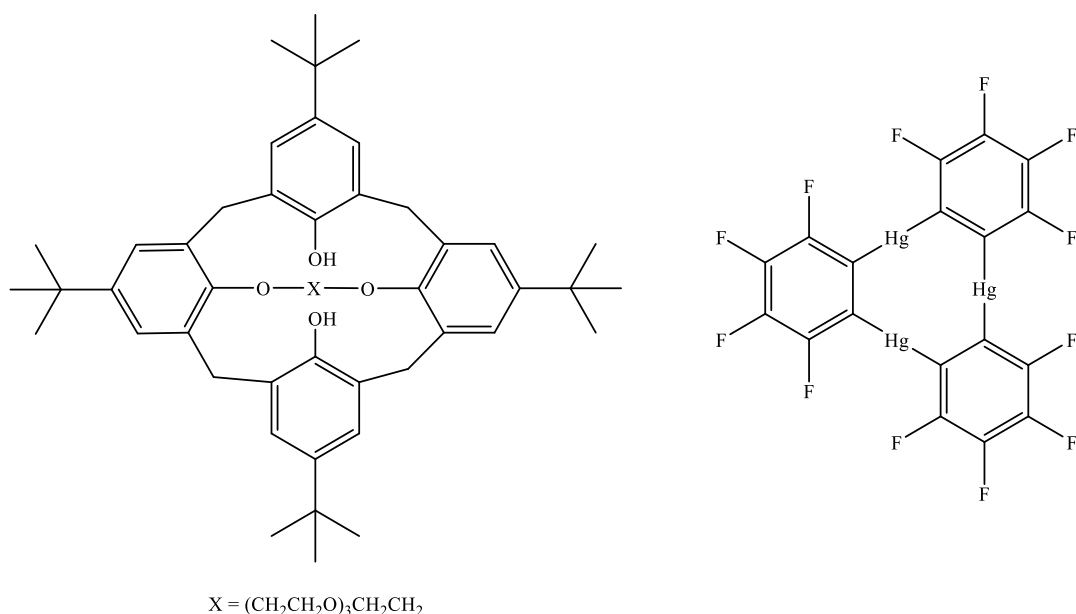


Abbildung 4: Variationen von Kronenethern: Die Calixkrone 1,3-*p-tert*-Butylcalix[4]Krone-5 (links) und der inverse Kronenether (*o*-C₆F₄Hg)₃ (rechts).

Während die Koordination von Kationen mit Kronenethern und Calixkronen unkompliziert ist, so ist doch eine Stabilisierung von Anionen durch die Sauerstoffatome der Liganden aufgrund der elektrostatischen Repulsion schwierig. Zu diesem Zweck können jedoch die sog. inversen Kronenether eingesetzt werden. Im weitesten Sinne handelt es sich bei den inversen Kronenethern um cyclische mehrzählige *Lewis*-acide Verbindungen.^[27,28] Anstelle von Sauerstoffatomen enthalten diese elektrophile Metallatome, wie z.B. Quecksilber, und anstatt der Ethylen-Einheiten können andere *Spacer* wie z.B. Carborane oder perfluorierte Aryle (s. Abbildung 4 rechts) eingesetzt werden.^[27,29] In Anlehnung an [12]Krone-4 wird so (HgC₂B₁₀H₁₀)₄ [12]-Mercuracarborand-4 genannt.^[30] Dieser Ligand ist zudem in der Lage ein Chlorid-Ion zu binden: Li[(HgC₂B₁₀H₁₀)₄Cl].^[30] Diese inversen Kronenether bilden außerdem mit den Kronenethern Komplexe wie z.B. mit [9]Thiakrone-3: {[*o*-C₆F₄Hg]₃}(C₂H₄S)₃}.^[31] Mit [Na₂Mg₂{N(*i*Pr)₂}₄(μ-H)₂·(tol)₂] wurde weiterhin gezeigt, dass inverse Kronenether auch Hydrid-Ionen beherbergen können.^[32]

Werden bei den monocyclischen Kronenethern zwei Sauerstoffatome durch Gruppe 15-Elemente ausgetauscht und eine weitere -(CH₂CH₂O)_n-CH₂-Einheit eingeführt, gelangt man zu den bicyclischen Kryptanden, für deren Entdeckung *Jean-Marie Lehn*, wie in Abschnitt 1.2.1 angedeutet, zusammen mit *Donald J. Cram* und *Charles J. Pedersen* 1987 den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[7] Die Synthese nach *Jean-Marie Lehn* erfolgt dabei über mehrere Stufen ausgehend vom Dioxadiamin H₂N-(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂NH₂ und dem Säurechlorid ClOCHO(CH₂)₂O(CH₂)₂CHOCl, wobei die Anzahl der Ethylen-Einheiten je nach Größe des gewünschten Cyclus vergrößert werden können.^[33] Solche Kryptanden, wie z.B.

4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan oder mit Trivialnamen [2.2.2]Kryptand (2 = Anzahl der Heteroatome einer verbrückenden Einheit), sind ebenfalls in der Lage mit Kationen selektiv stabile Komplexe zu bilden.^[34] Diese als Kryptate bezeichneten Komplexe besitzen vor allem für die Alkalimetall- und Erdalkalimetallkationen eine höhere Komplexstabilität im Vergleich zu den jeweiligen Kronenetherkomplexen, so z.B. $[K([2.2.2]Krypt)]^+$ ($\log K_s = 9.75$ in Methanol/Wasser 95:5) und $[K([18]Krone-6)]^+$ ($\log K_s = 6.1$ in Methanol).^[35]

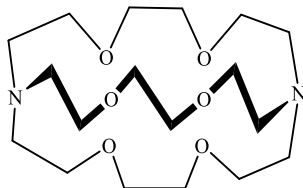


Abbildung 5: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan bzw. [2.2.2]Kryptand.

1.2.4 Anwendungen von Kronenethern

Die Kronenether wecken aufgrund ihrer Komplexierungseigenschaften ein besonderes Interesse in der akademischen Forschung, sie sind aber ebenfalls in der industriellen Katalyse zu finden. Mit ihrem Vermögen Kationen nicht nur im wässrigen Milieu, sondern auch in organischen Lösungsmitteln zu koordinieren eignen sie sich als Auxiliare für die Phasentransferkatalyse.^[36] In einer *Koenigs-Knorr* Reaktion kann dementsprechend mit katalytischen Mengen Dibenzo[18]Krone-6, oder auch [2.2.2]Krypt, das 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid mit verschiedenen Alkoholen in Anwesenheit von $AgNO_3$ zum entsprechenden Glykosid umgesetzt werden.^[36,37] Auch zur Bildung von Epoxiden, mittels Phasentransferkatalyse, können diverse Kronenether als Katalysatoren verwendet werden.^[38] In der asymmetrischen Katalyse dienen chirale Kronenetherkomplexe als Katalysatoren um Carbonsäuren und Methylvinylketon in einer *Michael*-Addition zu verknüpfen.^[39] Ferner werden Kronenether-stabilisierte organometallische Reagenzien, z.B. $Bu_2CuLi \cdot [18]Krone-6$, eingesetzt um mit unterschiedlichen Aldehyden, je nach Selektivität, das entsprechende *Cram*- bzw. *Anti-Cram*-Isomer zu erhalten.^[40]

1.3 Silane

1.3.1 Allgemeines

In einem galvanischen Experiment beobachteten *Wöhler* und *Buff* 1857 eine Gasentwicklung als sie Aluminium in verschiedenen Salzlösungen mit Strom versetzten, wobei sich dieses Gas bei Kontakt mit Luftsauerstoff selbst entzündete und mit weißer Flamme verbrannte. Sie stellten fest, dass je höher der Gehalt an Silizium im eingesetzten Aluminium war, desto größer war die Menge des entzündlichen Gases. Daher vermuteten sie, dass es sich bei dem Gas um eine Silizium-Wasserstoff-Verbindung handeln müsse.^[41] Diese Hydride von Silizium werden als Silane bezeichnet und können wie die Alkane monomer, kettenförmig ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$; $n = 1-15$) oder cyclisch (Si_nH_{2n} ; $n = 5-6$ bzw. Si_nH_n ; $n = \infty$) vorliegen.^[18] Silane reagieren unter Verbrennung spontan mit Wasser oder Sauerstoff. Sie sind damit reaktiver als die Alkane was u.a. daran liegt, dass die C-H-Bindung um ca. 90 kJ/mol stärker ist als die Si-H-Bindung.^[42] Das einfachste Silan ist das gasförmige Monosilan SiH_4 , mit einem Siedepunkt von -112°C , welches bei der Zersetzung von Mg_2Si mit Säuren unter Luftausschluss isoliert werden kann.^[43] Die Halogenide des Siliziums $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) werden Halogensilane genannt, wobei auch alle möglichen Formen der gemischt substituierte Halogensilane ($\text{SiX}_n\text{Y}_{4-n}$) existieren.^[42] Die Darstellung von z.B. SiBr_4 oder auch HSiBr_3 erfolgt durch Zugabe von entsprechenden Äquivalenten HBr zu elementarem Silizium bei hohen Temperaturen.^[44] Werden die Hydride der Silane durch organische Reste ausgetauscht gelangt man zu den Organosilylverbindungen Si_nR_m . Die Si-C-Bindung kann dafür über eine oxidative Addition, eine Metathesereaktion oder aber auch über ein Direktverfahren (s. Kapitel 1.3.2) geknüpft werden.^[18] Dementsprechend wird Tris(trimethylsilyl)silan (s. Abbildung 6 mitte), ein verzweigtes Tetrasilan, über eine *Wurtz-Kupplung* von HSiCl_3 mit Me_3SiCl und elementarem Lithium synthetisiert.^[45] Die Silylene, niedervalente Silane der Form SiR_2 , stellen die Singulett-Siliziumanalogen der Carbene CR_2 dar. Diese zeichnen sich durch ein freies Elektronenpaar am Siliziumatom aus.^[46] Aufgrund ihres leeren *p*-Orbitals orthogonalt zur Molekülebene, welches als LUMO dient, sind sie sehr reaktiv und oligomerisieren schnell, weshalb sie vor allem bei tiefen Temperaturen in Argonmatrices beobachtet wurden.^[42,47] Jedoch lassen sich seit einigen Jahren mit Hilfe von *N*-Donorliganden auch bei Raumtemperatur stabile Silylene darstellen (s. Abbildung 6 rechts).^[47]

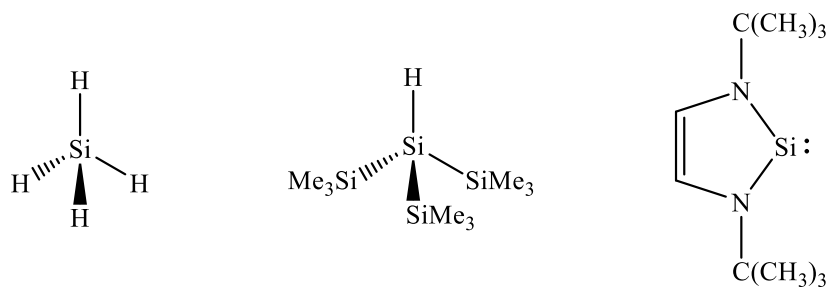


Abbildung 6: Verschiedene Silane: Monosilan (links), Tris(trimethylsilyl)silan (mitte) und ein bei 25 °C stabiles Silylen (rechts).

1.3.2 Technische Bedeutung von Silanen

Silane spielen in einigen technischen Prozessen eine wichtige Rolle von denen ein paar im Folgenden vorgestellt werden. Eine zentrale Reaktion für die Aufreinigung von elementarem Silizium, das u.a. Anwendung in der Mikroelektronik findet, ist das sog. *Siemens*-Verfahren. Hierbei wird Silizium mit Chlorwasserstoff bei 330 °C zu Trichlorsilan HSiCl_3 umgesetzt (s. Schema 1, Gleichung 1) und mit diesem wird nach mehrmaliger Destillation reineres Silizium an Siliziumstäben bei Temperaturen über 1100 °C abgeschieden.^[42,48] In einem weiteren Verfahren wird SiH_4 trotz seiner pyrophoren Eigenschaften gemäß Gleichung 2 (s. Schema 1) im großtechnischen Maßstab verwendet, um hochreines chlorfreies Silizium für Solarzellen zu erhalten.^[49] Die Auftragung als dünner Siliziumfilm erfolgt dabei über die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition, kurz: CVD), in der SiH_4 als sog. Präkursor in einer exothermen Reaktion (8.2 kcal/mol) bei höheren Temperaturen zu Si und H_2 zersetzt wird. Die Reaktionstemperaturen sind abhängig von der angewandten CVD-Methode: Ist die Temperatur mit 1100-1400 °C in der *atmospheric-pressure* CVD (APCVD; $p = 760$ Torr) noch relativ hoch, so ist sie bei der photochemischen CVD (PHOTOCVD; $p = 0.1$ -10 Torr) mit 300-600 °C verhältnismäßig niedrig.^[50]



Schema 1: Reaktionen von Silanen in industriellen Prozessen.

Mit 1.4 Millionen Tonnen pro Jahr gehört das, in Kapitel 1.3.1 bereits erwähnte, Direktverfahren nach *Müller* und *Rochow* zur Synthese von Dichlordimethylsilan Me_2SiCl_2 zu einem wichtigen Verfahren in der Chemie.^[51] Hierbei wird Chlormethan mit elementarem Silizium bei 300 °C in Anwesenheit eines Katalysators (z.B. Cu_2O) zu Methylchlorsilanen $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ umgesetzt (s. Schema 1, Gleichung 3).^[51] Mit Kupfer(I) als Katalysator kann Me_2SiCl_2 in bis zu 85%iger Ausbeute erhalten werden, wobei Promotoren wie elementares Zink die Selektivität erhöhen können.^[52] Die verschiedenen Methylchlorsilane wie Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 oder MeSiCl_3 können destillativ voneinander getrennt werden und werden vor allem großtechnisch für die Darstellung von Silikonen (s. Kapitel 1.4.2) verwendet.^[51] Auch kann MeSiCl_3 für die Synthese von Siliziumcarbid SiC eingesetzt werden. Hierfür wird MeSiCl_3 thermisch bei Temperaturen über 1000 °C zersetzt und mittels des CVD-Verfahrens kann SiC abgeschieden werden (s. Schema 1, Gleichung 4).^[53] Siliziumcarbid, mit einer Jahresproduktion im nahezu Megatonnenmaßstab, ist ein Werkstoff, der aufgrund seiner Härte Anwendung u.a. in Keramiken, Tiegeln und Maschinenteilen findet.^[18]

1.4 Siloxane

1.4.1 Allgemeines

Bei den Siloxanen handelt es sich um über Sauerstoffatome verbrückte Silane der Form $\text{R}_3\text{Si}(\text{OSiR}_2)_n\text{OSiR}_3$ ($\text{R} = \text{H, Alkyl, Aryl}$) und somit können sie als siliziumhaltige Derivate der Ether angesehen werden.^[54] Die Siloxane entstehen meist bei der Hydrolyse von Organylchlorsilanen, wobei in einem Zwischenschritt erst ein entsprechendes Silanol entsteht, welches dann durch Kondensation zum Siloxan reagiert (s. Schema 2).^[18]



Schema 2: Beispielhafte Darstellung von Siloxanen.

Ähnlich wie bei den Ethern gibt es verschiedene Formen der Siloxane, sie lassen sich in lineare, cyclische, auf welche in Kapitel 1.5 gesondert eingegangen wird, käfigartige (s. Abbildung 7) und polymere Siloxane (Kapitel 1.4.2) einordnen.^[55] Eine spezielle Gruppe der käfigartigen Siloxane sind die Silsesquioxane (lat. Sesqui = anderthalbmal, s. Abbildung 7 rechts) der Form $(\text{RSiO}_{1.5})_{2n}$, bei denen jedes Siliziumatom tetraedisch umgeben ist.^[42] Ihre Synthese erfolgt über die Hydrolyse, unter kinetischen Bedingungen, von RSiCl_3 bzw. der entsprechenden Silanole und sie finden u.a. Anwendung in der Halbleitertechnik oder Keramiken.^[56,57]

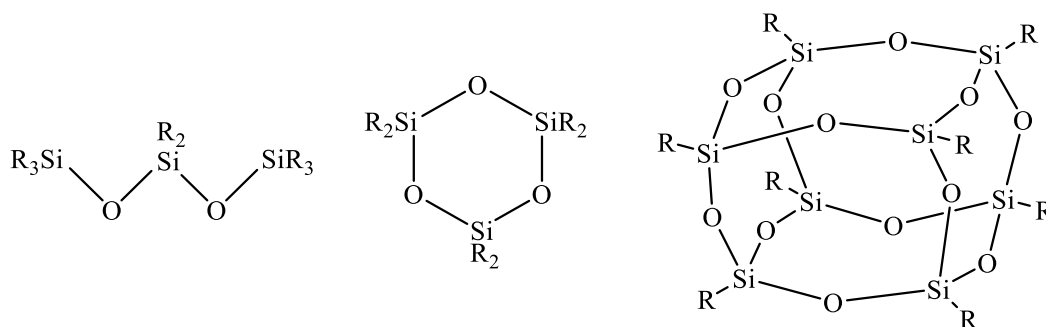


Abbildung 7: Verschiedene Formen der Siloxane mit $R = H$, Alkyl, Aryl: Links kettenförmig, Mitte cyclisch, rechts ein Silsesquioxan.

Bei den Siloxanen handelt es sich meist um Sauerstoff- und Wasser-inerte Verbindungen mit einer hohen thermischen Beständigkeit.^[18] Im Gegensatz zu den organischen Ethern neigen die Siloxane trotz der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom nicht zu einer Koordination mit *Lewis*-Säuren, stattdessen kommt es in der Regel zu keiner Reaktion oder der Spaltung der Si-O-Si-Bindung.^[58,59] Dennoch gelang es kürzlich der Arbeitsgruppe um *S. Harder* eine Koordinationsverbindung mit einem freien Silylether ($O(SiMe_3)_2$) und einem $Mg(II)$ -Organyl zu erhalten.^[60]

1.4.2 Silikone

Polymere Siloxane (Polysiloxane) mit Kettenstrukturen der Form $[-R_2Si-O-]_n$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) werden im Allgemeinen als Silikone bezeichnet.^[61] Als Ausgangsverbindungen werden die aus der *Müller-Rochow* Synthese (s. Kapitel 1.3.2) dargestellten Organylsilane R_nSiCl_{4-n} verwendet.^[62] Diese werden anschließend durch anionische bzw. kationische Polymerisation oder auch Polykondensation zu den Polysiloxanen umgesetzt.^[63] Dabei können verschieden substituierten Organylsilane eingesetzt werden um verschiedenartige Silikone zu erhalten. So dient Q ($SiCl_4$) als quartärer Vernetzter und T ($RSiCl_3$) als tertiärer Vernetzter. Mit D (R_2SiCl_2) als Kettengruppe lassen sich verschieden lange Stränge ausbilden. Der Anteil an Funktionalitäten T bzw. Q bestimmt die netzartige Struktur der dargestellten Silikone. Ein Abbruch der Polymerisation gelingt durch Einsatz der Kettenendgruppen M (R_3SiCl).^[42]

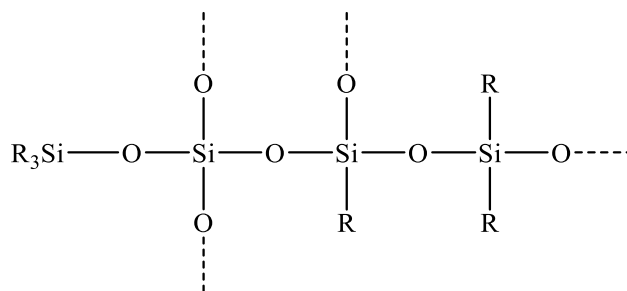
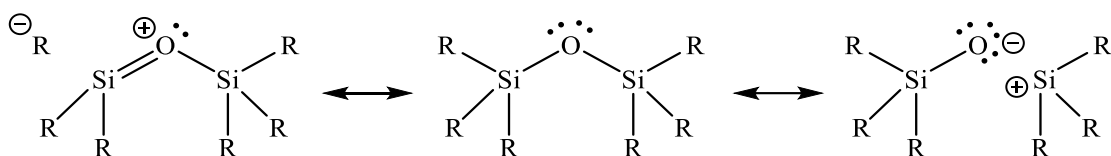


Abbildung 8: Beispielhaftes Polysiloxan mit den verschiedenen Funktionalitäten M, D, T und Q.

Aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität haben die Silikone mit ihren Ketten aus abwechselnden Sauerstoff- und Siliziumatomen einen großtechnischen Nutzen und werden im Megatonnenmaßstab dargestellt.^[18] Sie finden als Öle, Kabelisolatoren, Lacke, Imprägnierungsmittel, Elastomere u.v.m. in unzähligen alltäglichen Gebieten Einsatz.^[61,63]

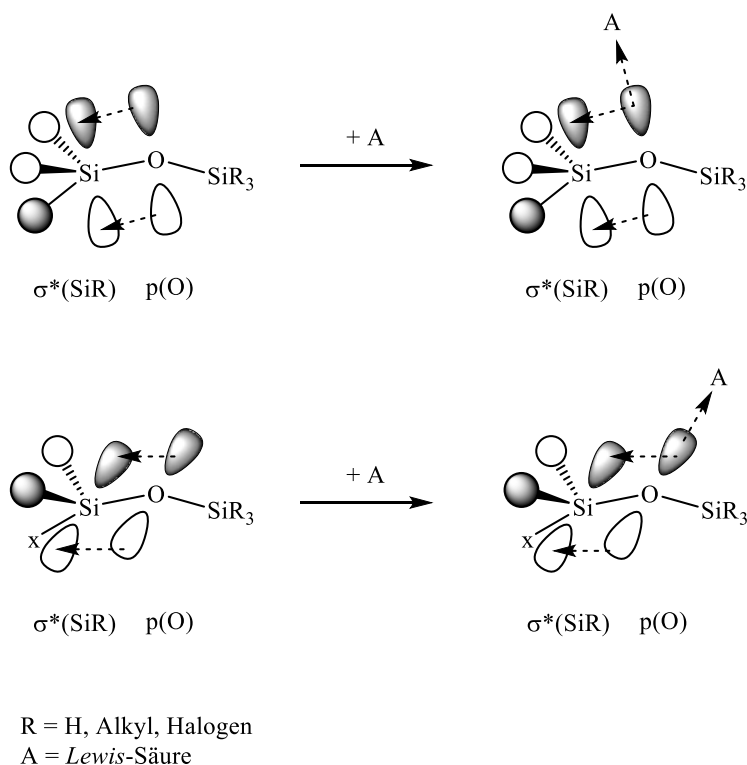
1.4.3 Die Silizium-Sauerstoff-Bindung

Die Si-O-Bindung ist die am häufigsten vorzufindende Bindung der Erdkruste, was vor allem an den mannigfaltigen Arten an Silikaten liegt.^[64] Dennoch ist die Natur der Si-O-Bindung seit Jahrzehnten stark diskutiert. Durch die stärker polarisierte Bindung müsste das Sauerstoffatom der Si-O-Bindung im Vergleich zu dem der C-O-Bindung wesentlich basischer sein ($EN_O = 3.50$, $EN_{Si} = 1.74$; $EN_C = 2.50$; nach *Allred-Rochow*).^[18] Nichtsdestotrotz zeichnen sich die Siloxane hauptsächlich durch ihre Hydrophobie und geringe *Lewis*-Basizität aus.^[58,59,61] Zudem ist die Bindungslänge der Si-O-Bindung (1.63 \AA bei $H_3Si-O-SiH_3$)^[65] wesentlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Sauerstoff und Silizium (1.9 \AA)^[18]. Ein früher Erklärungsversuch für diese Beobachtungen und das geringe Koordinationsverhalten geht von einer π -Bindung zwischen den *p*-Orbitalen der Sauerstoffatome und den *d*-Orbitalen der Siliziumatome aus, woraus eine geringere Basizität der Sauerstoffatome resultiert.^[66,67] Dieses, aufgrund der verschiedenen energetischen Lagen der beteiligten Orbitale, mittlerweile obsolete Konzept wurde von der ionischen und der kovalenten Betrachtungsweise abgelöst. Das ionische Modell argumentiert, dass die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Silizium und Sauerstoff ($\Delta EN_{Si-O} = 1.76$) hoch genug ist, um von einer ionischen Bindung zu sprechen. Dies würde bedeuten, dass das Sauerstoffatom aufgrund der erhöhten Elektronendichte basischer wird, jedoch kommt es bei einer möglichen Koordination mit einem Kation zu einer elektrostatischen Repulsion mit dem positiv polarisierten Siliziumatom.^[68,69] Zudem sind infolge des ionischen Charakters der Bindung die Valenzelektronen des Sauerstoffatoms räumlich diffuser.^[70]



Schema 3: Mögliche *Lewis*-Formeln der Si-O-Si-Bindung, Resonanzstrukturen sind der übersichtlicher nicht gezeigt: Links die kovalente, in der Mitte die klassische und rechts die ionische Schreibweise (R = H, Alkyl, Halogen).^[71]

Das kovalente Modell erklärt die geringe Basizität des Siloxansauerstoffatoms mit der sog. negativen Hyperkonjugation. Dabei donieren besetzte *p*-Orbitale der Sauerstoffatome Elektronendichte in die σ^* -Orbitale der Si-R-Bindungen was zu einem partiellen Doppelbindungscharakter führt (s. Schema 4). Die negative Hyperkonjugation schwächt so die Si-R-Bindungen und stärkt die Si-O-Bindungen, was mit einer Verringerung der Koordinationstendenz am Sauerstoffatom einhergeht. Dies liegt an der Absenkung der energetischen Lage der nicht-bindenden Elektronenpaare am Sauerstoffatom, was zu einer geringeren Basizität des Sauerstoffatoms führt und so eine potenzielle Komplexierung mit einem Kation verringert wird.^[72,73]



Schema 4: Abschwächung der *Lewis*-Basizität des O-Atoms der Si-O-Bindung durch negative Hyperkonjugation und dessen Konkurrenz bei einer potentiellen Koordination mit *Lewis*-Säuren. Zur besseren Übersicht ist die negative Hyperkonjugation des $p_x(O)$ - bzw. $p_y(O)$ -Orbitals in zwei Schemen aufgeteilt.

Der Winkel um das Sauerstoffatom der Si-O-Si-Bindung liegt im Mittelwert bei 140° ^[74], was merklich größer ist als der C-O-C-Winkel der besser koordinierenden Ether (111.5° in Me-O-Me)^[75]. Es konnte mittels quantenchemischen Rechnungen gezeigt werden, dass sich die Basizität des O-Atoms erhöht, wenn der Si-O-Si-Winkel klein ist.^[76–78] In einer kürzlich

erschienenen Publikation über die Abhängigkeit der Basizität des Sauerstoffatoms vom Si-O-Si-Winkel gelang es *Grabowsky et al.* die eigentlich gegensätzlichen Modelle der ionischen bzw. kovalenten Betrachtungsweise zu vereinen, indem sie durch quantenchemische Rechnungen zeigen konnten, dass die Kovalenz sowie die Ionizität der Si-O-Bindung bei hohen Si-O-Si-Winkeln gleichermaßen zunimmt.^[71]

1.5 Cyclische Siloxane

1.5.1 Monocyclische und bicyclische Siloxane

Bei den monocyclischen Siloxanen (D_n) handelt es sich meist um, u.a. aus der *Müller-Rochow* Synthese erhaltene, ringförmige Verbindungen der Form $(Me_2SiO)_n$. Zur Vereinfachung wird meist das Kettenglied $-Me_2SiO-$ mit „D“ abgekürzt und n steht für die Anzahl der im Ring enthaltenen Repetiereinheiten D.^[55] Diese cyclischen Dimethylsiloxane werden häufig als anorganische Kronenether betrachtet, sie zeigen jedoch, wie in Kapitel 1.4.3. erwähnt, wesentlich schlechtere Koordinationseigenschaften im Vergleich zu den organischen Derivaten.^[79] Ein weiterer Unterschied ist die Verbindung der Sauerstoffatome mit $-CH_2CH_2-$ respektive $-SiMe_2-$ Einheiten, sowie die Größe der Substituten am Kohlenstoff- bzw. Siliziumatom (H vs. Me). Daher bilden sich bei einer Koordination eines organischen Kronenethers fünfgliedrige Cyclen und bei den cyclischen Dimethylsiloxanen viergliedrige aus, welche aufgrund einer höheren Ringspannung eine geringe Bindungsaffinität aufweisen.^[80] Zudem ist somit die elektrostatische Abstoßung durch ein Kation aufgrund des kürzeren Abstandes zu dem positiv polarisierten Siliziumatom stärker vgl. Abbildung 9.^[81]

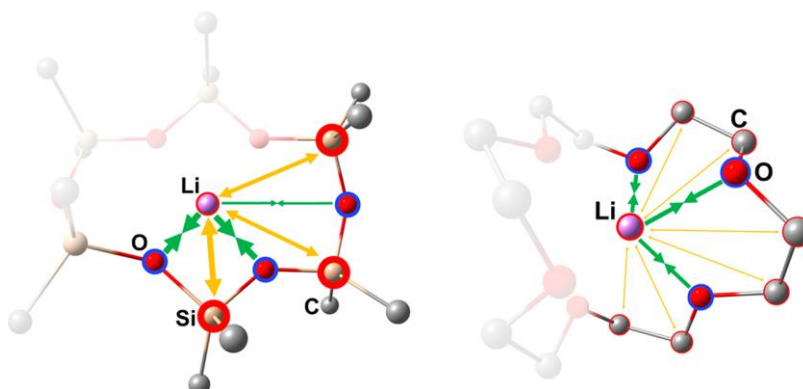


Abbildung 9: Ringspannung und elektrostatische Abstoßung hervorgerufen durch eine Komplexierung bei $[LiD_6]^+$ (links) und bei $[Li([18]Krone-6)]^+$ (rechts).^[81] Copyright 2017 American Chemical Society

Ein erster Komplex mit einem cyclischen Siloxan $[K]_3[K(D_7)][InH(CH_2CMe_3)_3]_4$ konnte 1993 von *Churchill et al.* erhalten werden, wobei das enthaltene D_7 durch eine unerwartete Reaktion

von Schliffett, welches aus einem Gemisch von Siloxanen besteht, mit $\text{K}[\text{InH}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)]$ entstand.^[82] Diese auf Templateffekte zurückgeführte Synthese konnte ebenfalls bei $[\text{K}(\text{D}_7)][\text{K}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2[\text{SiMe}_2(\text{HC}=\text{CH}_2)]\}_2]$ in einer erneuten Reaktion mit Schliffett beobachtet werden und kürzlich auch bei $[\text{K}(\text{D}_7)][(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{MeSi-Na-SiMe}(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_2]$.^[83–85] Eine gezielte Darstellung von Komplexen mit D_n -Liganden gelang erstmals 2006 *Decken et al.* unter Verwendung von *weakly coordinating anions* (schwach koordinierende Anionen; WCAs), wobei sie mit D_5 und D_6 ein Lithium-Kation koordinieren konnten: $[\text{Li}(\text{D})_5][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, $[\text{Li}(\text{D})_6][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ und $[\text{Li}(\text{D})_6][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}\}_4]$.^[79] Das Ziel des Einsatzes von WCAs liegt darin die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zu verringern, da sie in der Lage sind die negative Ladung besser zu stabilisieren.^[86] Zudem konnten *Decken et al.* mittels eines berechneten *Born-Haber*-Kreisprozesses zeigen, dass die Bildung des $[\text{Li}(\text{D}_6)\text{WCA}]$ -Komplexes energetisch günstiger ist als ein Komplex mit Iodid als Anion $[\text{Li}(\text{D}_6)\text{I}]$.^[79] Die einzigen weiteren Komplexe mit cyclischen Dimethylsiloxanen erfolgten mit Ag^+ : $[\text{Ag}(\text{D}_6)][\text{FAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3]$, $[\text{Ag}(\text{D}_6)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, $[\text{Ag}(\text{D}_7)][\text{SbF}_6]$ sowie mit Zr^{4+} : $[\text{Zr}(\text{D}_6)\text{Br}][\text{Zr}_2\text{Br}_9]_2$, wobei letzteres nicht gezielt dargestellt, sondern durch Einbau von Schliffett erhalten wurde.^[81,87,88]

Zu den bicyclischen Siloxanen mit ausschließlich Silizium- und Sauerstoffatomen im Grundgerüst gelangt man, wenn mindestens drei $-\text{[R}_2\text{Si-O-SiR}_2\text{]}-$ Einheiten über Siliziumatome verbrückt werden. Solche anorganischen Käfigverbindungen mit Siliziumbrückenkopfaten wurden erstmals 1988 von *Lickiss et al.* durch die Hydrolyse von $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ dargestellt. Dabei wurde die Verbindung $\text{ClMe}_2\text{SiSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ erhalten.^[89] Ein weiterer literaturbekannter anorganischer Kryptand-Analoge ist das von *Jäger-Fiedler* synthetisierte *rac-l,l*- $\text{MeSi}\{\text{SiMe}_2\text{OSiMe}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]\}_3\text{SiMe}$.^[90] Im Arbeitskreis von *Hänisch* war es zudem möglich die siloxanhaltigen Käfigverbindungen mit Siliziumatomen als Brückenkopfate $\text{R-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) zu isolieren.^[91,92] $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$ wird ausgehend von einer Hydrolyse von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl}_3)$ erhalten, während $\text{H-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-H}$ durch eine zweistufige Reaktion von $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph}_3)$ mit Trifluormethansulfonsäure dargestellt werden kann. Wird $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$ mit Trifluormethansulfonsäure umgesetzt, kann das Triflat-haltige Derivat $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ isoliert werden. Dieses kann weiterhin mit Et_3NHX zu den bicyclischen Siloxanen $\text{X-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) umgesetzt werden.^[91,92] Im Gegensatz zu den organischen Kryptanden sind bisher jedoch keine Komplexe von den anorganischen Käfigverbindungen mit einer Siloxankoordination bekannt. Wird als

Brückenkopffatom jedoch ein Phosphoratom eingesetzt, ist es möglich Lithiumionen zu koordinieren: $[\text{LiP}_2\{\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}][[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]]$.^[93]

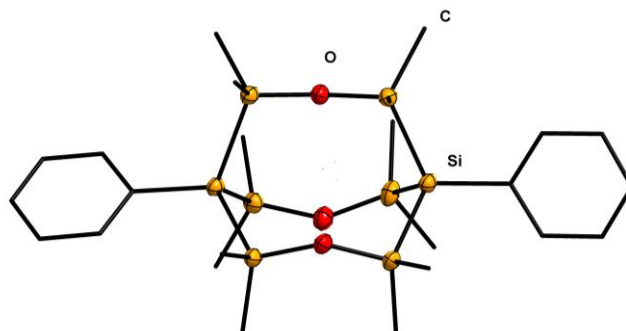


Abbildung 10: Die bicyclische Siloxanverbindung $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$.

1.5.2 Kronenether mit Si_2Me_4 -Einheiten

Um eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen organischen Kronenethern und cyclischen Siloxanen zu erhalten und zugleich die Ringspannung innerhalb des Cyclus zu verringern, werden im Arbeitskreis von *Hänisch* bereits seit einiger Zeit hybride Kronenether untersucht. Diese weisen nicht wie die Cyclosiloxane $-\text{Me}_2\text{Si}-$ Einheiten zwischen den Sauerstoffatomen auf, sondern Disilan-Einheiten der Form $-\text{Si}_2\text{Me}_4-$. Dadurch verringert sich die positive Polarisierung an den Siliziumatomen, da diese nun nicht mehr an zwei sondern nur noch an ein benachbartes Sauerstoffatom gebunden sind.^[94] Die Darstellung dieser Disilakronenether gelingt durch die Reaktion von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan mit organischen Glykolen unter Verwendung der Hilfsbase Triethylamin.^[94] Mit Alkalimetall- sowie Erdalkalimetallsalzen, aber auch Ammoniumkationen, lassen sich mit diesen hybriden Kronenethern Komplexe bilden, wobei wie bei den cyclischen Dimethylsiloxanen vor allem kleinere WCAs oder weiche Anionen wie Iodid als Gegenionen verwendet wurden, Abbildung 11 zeigt beispielhaft die Verbindungen $[\text{Na}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{ClO}_4]$ und $[\text{Sr}(1,2\text{-disila}[18]\text{Krone-6})\text{I}_2]$.^[94-96] In NMR-spektroskopischen Experimenten konnte zudem gezeigt werden, dass die Koordinationsfähigkeiten der hybriden Kronenether, trotz einer zur Komplexierung notwendigen energetisch ungünstigen ekliptischen Anordnung der SiMe_2 -Gruppen zueinander, denen der organischen Kronenether ähnelt.^[94]

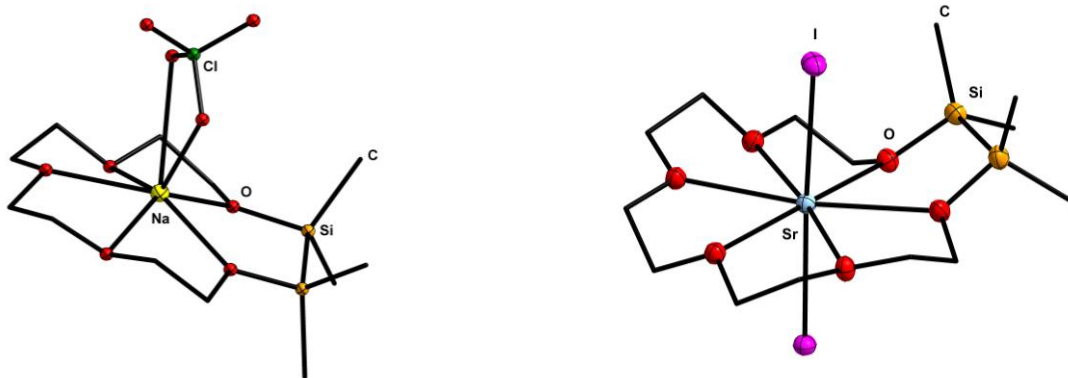


Abbildung 11: Die Komplexe von Na^+ und Sr^{2+} mit Disilakronenethern: $[\text{Na}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{ClO}_4]$ (links) und $[\text{Sr}(1,2\text{-disila}[18]\text{Krone-6})\text{I}_2]$ (rechts).^[94,95]

Wird der Anteil der Si_2Me_4 -Einheiten erhöht, gelangt man zu den Tetrasilakronenethern. Dabei können die beiden Disilanbrücken gegenüber oder aber auch nebeneinander liegen: $[\text{Li}(1,2,7,8\text{-tetrasila}[12]\text{Krone-4})\text{PF}_6]$ bzw. $[\text{Li}(1,2,4,5\text{-tetrasila}[12]\text{Krone-4})\text{OTf}]$.^[94,97] Die Tetrasilakronenether mit nebeneinanderliegenden Si_2Me_4 -Einheiten sind deshalb von Interesse, da sie eine Siloxanbindung enthalten, dessen Koordinierungseigenschaften in Bezug auf Kovalenz und Ionizität untersucht werden können. Für deren Synthese wird $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ mit entsprechenden Glykolen und NEt_3 umgesetzt.^[97] $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ wird hierfür aus der asymmetrischen Chlorierung von 1,2-Dichlorotetramethyldisilan mit Trichlorisocyanursäure (TCCA) und anschließender Hydrolyse dargestellt.^[97] Durch Umsetzung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ mit 2,2'-[1,2-Phenylenebis(oxy)]-diethanol und NEt_3 kann weiterhin der Tetrasilakronenether 1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]Krone-5 erhalten werden.^[98] Dieser Ligand kann mit verschiedenen Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen stabile Komplexe bilden, wobei sich zeigte, dass neben der Bindungslänge zwischen dem Siloxansauerstoffatom und dem Metallion die chemische Verschiebung in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gute Indikatoren für die Stärke der Koordination der Siloxaneinheit an das Kationen sind.^[98]

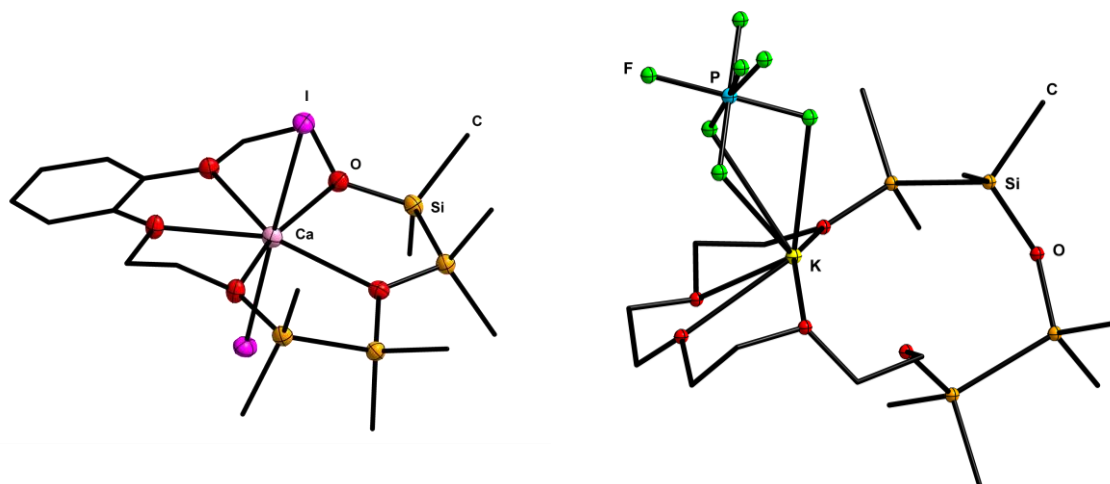
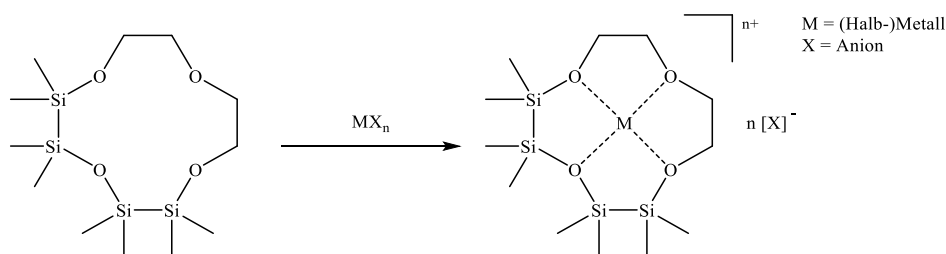


Abbildung 12: Der Tetrasilakronenetherkomplex $[\text{Ca}(1,2,4,5\text{-tetrasilabenzocrown-5})\text{I}_2]$ (links) und die „Mismatch“-Verbindung $[\text{K}(1,2,4,5\text{-tetrasilabenzocrown-6})\text{PF}_6]$ (rechts).^[98,99]

Ist der Hohlraumdurchmesser der hybriden Kronenether im Vergleich zum Ionendurchmesser des zu komplexierenden Kations wesentlich größer oder kleiner, kann es zu sog. „Mismatch“-Verbindungen kommen. Ein Beispiel hierfür ist $[\text{K}(1,2,4,5\text{-tetrasilabenzocrown-6})\text{PF}_6]$, bei dem das Kaliumkation von allen Sauerstoffatomen des Liganden koordiniert wird, außer von dem der Siloxanbindung.^[99]

2. Zielsetzung

Im ersten Teil dieser Arbeit stand das Koordinationsverhalten der hybriden Kronenether mit Si_2Me_4 -Einheiten im Fokus, aufbauend auf den Untersuchungen von *K. Reuter* und *F. Dankert* aus der Arbeitsgruppe von *Hänisch*. Zu diesem Zweck sollten die bisher bekannten Disila- und Tetrasilakronenetherkomplexe der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems der Elemente um die Komplexe der Metalle des *p*-, *d*- und *f*-Blocks erweitert werden. Ein Schwerpunkt lag dabei auf den siliziumhaltigen Kronenethern mit Siloxansauerstoffatomen. Die Siloxansauerstoffatome weisen, wie in der Einleitung erwähnt, eine geringe Basizität auf und daher sind nur wenige Beispiele einer Koordination eines solchen Sauerstoffatoms zu einem Kation bekannt. Komplexe mit einer koordinativen Bindung eines Siloxansauerstoffatoms sind daher von besonderem Interesse.



Schema 5: Schematische Darstellung zur Koordination von Tetrasilakronenethern mit (Halb-)Metallsalzen des *p*-, *d*- und *f*-Blocks.

Zu Beginn lag der Fokus auf der Untersuchung des Koordinationsverhaltens der hybriden Kronenether gegenüber *d*-Block Metallionen, da von diesen bereits Komplexe mit cyclischen Dimethylsiloxanen in der Literatur zu finden sind. Anschließend sollten die *p*-Block Metallverbindungen mit den siliziumhaltigen Kronenethern umgesetzt werden. Bei diesen Reaktionen sollten vor allem niedervalente *p*-Block Verbindungen eingesetzt werden, um u.a. die Lage des nicht-bindenden Elektronenpaares der Metallionen zu untersuchen. Folgend sollten die gewonnenen Erkenntnisse auf die Koordinationsverbindungen mit *f*-Block Verbindungen angewendet werden. Bei allen drei Schwerpunkten, den *p*-, *d*- und *f*-Block Metallionen, ist es von entscheidender Bedeutung, welches Anion verwendet wird. Die Untersuchung des Einsatzes verschiedener Anionen stellt einen wesentlich Teil dieses Aufgabengebietes dar. Die bisherigen Erkenntnisse der Arbeitsgruppe von *Hänisch* zeigen für die Verbindungen der Gruppe 1 und 2, dass vor allem mit dem weichen Iodid und komplexen Anionen eine Koordination beobachtet wurde. Abschließend stand ein Vergleich der erhaltenen Komplexe mit den organischen Derivaten an, um Unterschiede oder auch Gemeinsamkeiten herauszuarbeiten.

Im Zuge der Darstellung von oben genannten Koordinationsverbindungen der hybriden Kronenether mit ein bzw. zwei Disilaneinheiten, sollten neuartige Derivate dieser Liganden erhalten werden. So wäre ein hybrider Kronenether mit drei Si_2Me_4 -Bausteinen von Interesse. Ein solcher mehrheitlich siliziumhaltiger Ligand wäre ein weiterer Schritt zur gezielten Darstellung eines vollständig disilansubstituierten Kronenethers.

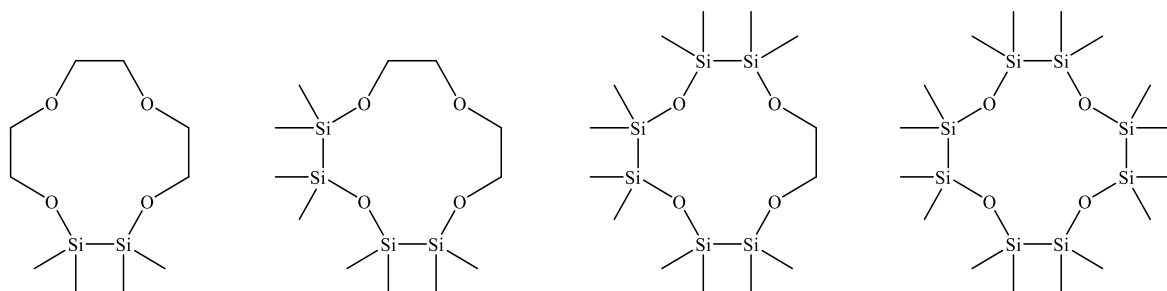
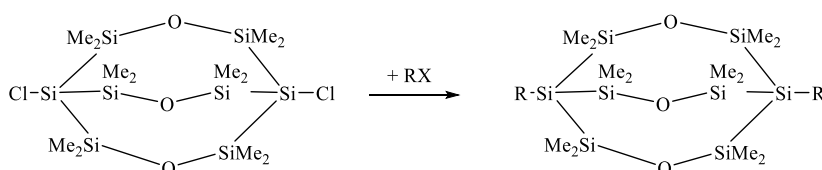


Abbildung 13: Hybride Kronenether mit ein, zwei, drei bzw. vier Si_2Me_4 -Einheiten.

Der zweite Teil der Arbeit baut auf den Arbeiten von *M. Feierabend* und *D. Keiper* aus dem Arbeitskreis von *Hänisch* auf und ist auf neuartige bicyclische Siloxane mit einem Siliziumatom als Brückenkopfatom fokussiert. Diese bieten sich als *Linker* für anorganische Analoga der Metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic framework*, kurz: MOF) an. Hierfür muss das Brückenkopfatom mit koordinierenden Gruppen substituiert werden. Diese sollten u.a. mittels Salzeliminierungsreaktion eingeführt werden. Die Darstellung der bicyclischen Siloxane geht von verzweigten Tetrasilanen aus, welche hydrolysiert werden können. Die verzweigten Tetrasilane dienen als Modellverbindung der bicyclischen Siloxane, sodass sie die Grundlage für erste Untersuchungen waren. Auf dem Weg zur Darstellung bicyclischer Siloxane sollte begleitend die Synthese neuartiger verzweigter Tetrasilane untersucht werden.



Schema 6: Schematische Darstellung neuartiger bicyclischer Siloxane mit einem koordinierenden Substituenten R.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeines

Die Abbildungen der Molekülstrukturen im Kristall wurden mit dem Programm *Diamond 4.0* angefertigt.^[100] Bei diesen repräsentieren die thermischen Ellipsoide, sofern nicht anders angegeben, eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht wurden die Kohlenstoffatome als *wires/sticks* dargestellt und keine kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome gezeigt. Symmetrieeerzeugte Atome wurden mit [^c] gekennzeichnet. Mit Hilfe des Programms *ChemBiowDraw 14.0* wurden die Reaktionsschemata erzeugt.^[101] Die NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders erwähnt, in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur aufgenommen.

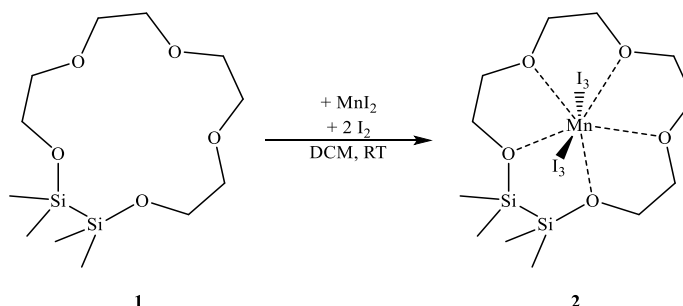
3.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Übergangsmetallverbindungen

3.2.1 Theoretischer Hintergrund

Aus der Einleitung und der Aufgabenstellung geht hervor, dass das Sauerstoffatom der Siloxan-Einheit eine geringe Koordinationstendenz aufweist. Dieser Effekt wird einerseits auf die Ionizität, andererseits auf die negative Hyperkonjugation der Si-O-Si-Bindung zurückgeführt.^[68,69,72,73] Da die Basizität des Sauerstoffatoms der Si-O-Si-Bindung abhängig von dessen Winkel ist,^[76–78] kann versucht werden, durch cyclische Verbindungen diesen bereits im Vorfeld einer Koordination zu senken. Mit cyclischen Dimethylsiloxanen wurden so bereits Li⁺, K⁺, aber auch *d*-Block Kationen wie Ag⁺, Zr⁴⁺ koordiniert.^[79,81,82,87,88] Mit hybriden Kronenethern, die Si₂Me₄-Einheiten enthalten um die Ringspannung sowie die positive Polarisierung am Siliziumatom zu senken, wurden Alkalimetall- und Erdalkalimetallkationen komplexiert, jedoch bislang noch keine *d*-Block Kationen.^[94,95,97,98] Mit offenkettigen Siloxanen wurden bisher nur wenige Komplexe mit *d*-Block Salzen isoliert, die eine koordinative Bindung zum Metallatom aufweisen, z.B. mit Chrom, Yttrium, Zirkonium, Eisen und Palladium.^[102–106] In diesem Kapitel werden die Versuche zur Darstellung von Komplexen mit *d*-Block Salzen und cyclischen Disila- und Tetrasilakronenethern beschrieben.

3.2.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Mangan(II)

Für erste Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Disila- bzw. Tetrasilakronenethern mit *d*-Block Kationen wurde Mn^{2+} verwendet, mit welchem nach meinem Wissen bislang noch keine Koordination mit einem Siloxansauerstoffatom beobachtet werden konnte. Der Ionenradius von Mn^{2+} (KZ = 4: 0.80 Å, KZ = 5: 0.89 Å, KZ = 6: 0.97 Å, KZ = 7: 1.04 Å, KZ = 8: 1.10 Å)^[18] liegt zwischen dem von Li^+ und Na^+ , weshalb Disila[15]Krone-5^[94] (**1**) ein geeigneter Ligand für eine mögliche Komplexbildung sein sollte. In einem ersten Versuch wurde MnI_2 in DCM suspendiert und in DCM gelöste Disila[15]Krone-5 (**1**) hinzugegeben. Eine Aufarbeitung der Probe führte zum Erhalt eines braunen Öls, in welchem das Edukt **1** nachgewiesen wurde. Zur Erhöhung der Löslichkeit des manganhaltigen Edukts wurden in einem weiteren Versuch zwei Äquivalente Iod zu der braunen Suspension gegeben, da so aus dem Iodid-Anion das Triiodid-Anion generiert werden kann. Die nach Hinzugabe von Iod entstandene gelb-braune Lösung deutete bereits eine Komplexbildung von $\text{Mn}(\text{I}_3)_2$ an und nach der Aufarbeitung wurde $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**2**) in 55%iger Ausbeute erhalten.



Schema 7: Synthese von $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**2**)

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte keine verwertbaren Signale von **2**, was auf den paramagnetischen Charakter der Verbindung zurückzuführen ist. Ein struktureller Nachweis wurde jedoch mittels Kristallstrukturanalyse erbracht. Die hierfür nötigen Kristalle wurden durch Lösen von **2** in DCM und anschließendes Lagern bei RT nach einem Tag in Form von roten Nadeln erhalten. Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül DCM und insgesamt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

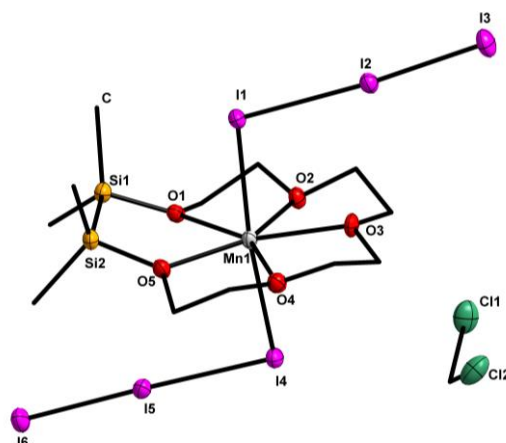


Abbildung 14: Molekülstruktur von 2·DCM im Kristall.

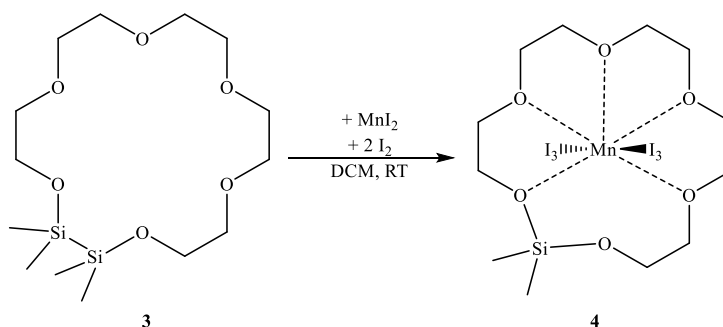
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 2·DCM.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	236.9(4)	Si1-O1-C3	119.7(5)
Mn1-O1	229.9(7)	C4-O2-C5	113.6(6)
Mn1-O2	228.2(7)	C6-O3-C7	114.2(7)
Mn1-O3	228.2(8)	C8-O4-C9	113.2(7)
Mn1-O4	227.5(6)	C10-O5-Si2	119.6(5)
Mn1-O5	229.4(8)	I1-Mn1-I4	174.2(5)
Mn1-I1	294.0(2)	C1-Si1-Si2-C11	2.2(6)
Mn1-I4	290.7(2)		

Das Mangan(II)kation in **2** wird von allen fünf Sauerstoffatomen des Liganden sowie von den beiden I₃-Anionen koordiniert, was zu einer Koordinationszahl von sieben führt. Das Metallion liegt in der hypothetischen Ringebene der Sauerstoffatome des Silakronenethers, wobei der Bindungswinkel der beiden Anionen um das Manganatom mit I1-Mn1-I4 = 174.2(5)° annähernd linear ist. Somit entspricht die Koordinationssphäre von **2** der einer pentagonalen Bipyramide. Die Bindungslänge der Disilaneinheit ist mit 236.9(4) pm nicht sehr viel länger als die in [Na(1,2-disila[15]Krone-5)ClO₄] mit 233.8(1) pm.^[94] Mit einem Torsionswinkel der Methylgruppen der Si₂Me₄-Einheit von 2.2(6)° in **2** ist dieser annähernd ekliptisch wie der in [Na(1,2-disila[15]Krone-5)ClO₄] mit 14.8(2)°.^[94] Die Mn1-O Bindungslängen der Sauerstoffatome zu benachbarten Siliziumatomen (229.4(8) pm, 229.9(7) pm) unterscheiden sich kaum von denen, die nur an Kohlenstoffatome angrenzen (227.5(6) pm – 228.2(8) pm). Diese Beobachtung spricht dafür, dass die O_{Si/C}-Atome in **2** äquivalent zu den O_{C/C}-Atomen an das Metallion koordinieren. Im Vergleich zu [Mn(H₂O)₂([15]Krone-5)][Br][Cl] (216.3(9) pm – 228.5(6) pm) sind die Abstände zwischen Mn²⁺ und den Sauerstoffatomen in **2**

im Durchschnitt um ca. 5 pm länger.^[107] Die C-O-C-Bindungswinkel liegen mit 113.2(7)°- 114.2(7)° im erwarteten Bereich,^[75] genauso wie die Si-O-C Winkel mit 119.6(5)° und 119.7(5)°.^[94] Das IR-Spektrum von **2** zeigt, abgesehen von den C-H-Streckschwingungen bei 2929 cm⁻¹ und 2875 cm⁻¹, keine besonders auffälligen Banden. Die Homogenität von Verbindung **2** wurde mittels Elementaranalyse nachgewiesen.

Da der Ionenradius von Mn²⁺ je nach Koordinationszahl eine ähnliche Größe wie Li⁺ oder Na⁺ besitzt (s. oben), wurde untersucht wie sich das Metallkation gegenüber anderen siliziumbasierten Kronenethern verhält, die einen größeren bzw. kleineren Hohlraumdurchmesser aufweisen als Disila[15]Krone-5. In einem anschließenden Versuch wurde daher Disila[18]Krone-6^[94] (**3**) mit MnI₂ und zwei Äquivalenten Iod umgesetzt. Allerdings wurde kein Komplex mit einer Disilangruppe erhalten, sondern ein Komplex bei dem diese durch eine Me₂Si-Einheit sowie einem zusätzlichen Sauerstoffatom ersetzt wurde, so wurde [(I₃)₂Mn(1-Sila[17]Krone-6)] (**4**) mit einer Ausbeute von 59% isoliert.



Schema 8: Synthese von [(I₃)₂Mn(1-Sila[17]Krone-6)] (**4**).

In der Literatur kam es vor allem zu solchen Monosilyleinschüben wie in Verbindung **4**, in dem sich Schliff Fett eingebaut hat.^[82–85] Da jedoch unter rigorosem Ausschluss von Schliff Fett, auch bei den eingesetzten Lösungsmitteln, gearbeitet und stattdessen nur Teflonpaste zum Fetten aller Schliffverbindungen verwendet wurde, konnte diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Möglicherweise kommt es, ausgelöst durch die Größe des Liganden, zu einem Templateffekt mit Mangan(II), was zu einer Spaltung der relativ schwachen Si-Si-Bindung führt. Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung **4** war eine NMR-spektroskopische Untersuchung schwierig. Es wurde allerdings eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Einkristalle von **4** konnten in Form von braunen Blöcken durch Lösen der Verbindung in DCM und anschließendes Kühlen auf -32 °C nach einem Tag erhalten werden. Die Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und wie Verbindung **2** mit einem Molekül DCM sowie zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

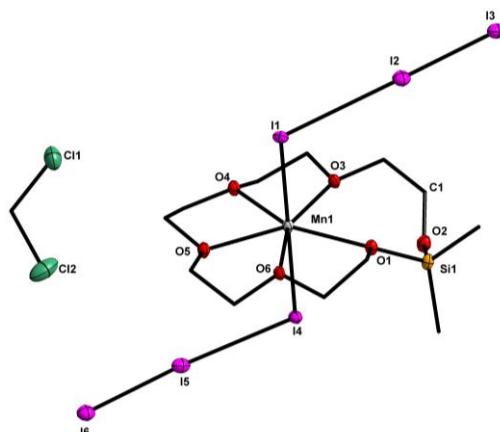


Abbildung 15: Molekülstruktur von 4·DCM im Kristall.

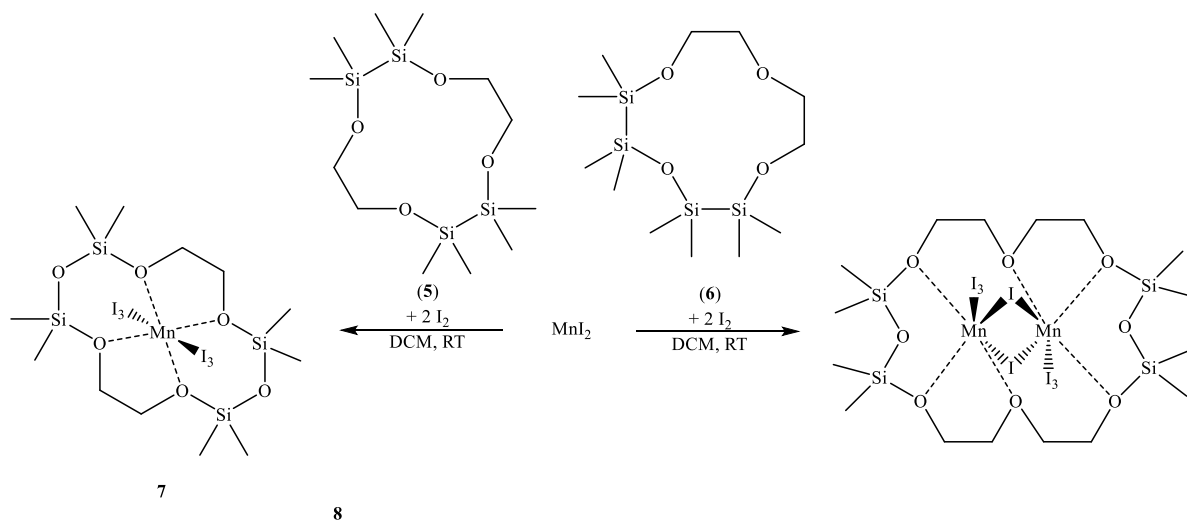
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 4·DCM.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Mn1-O1	240.2(3)	Si1-O1-C10	116.1(1)
Mn1···O2	385.5(2)	Si1-O2-C1	126.5(2)
Mn1-O3	228.6(2)	C2-O3-C4	112.2(2)
Mn1-O4	231.5(3)	C4-O4-C5	112.4(2)
Mn1-O5	232.4(2)	C6-O5-C7	114.7(2)
Mn1-O6	229.1(2)	C8-O6-C9	113.1(2)
Mn1-I1	284.8(4)	I1-Mn1-I4	179.1(1)
Mn1-I4	288.72(4)		

Im Gegensatz zu **2** koordinieren in Verbindung **4** nicht alle Sauerstoffatome des Liganden an das Mangankation sondern nur fünf. Mit den beiden Triiodid-Anionen kommt es so ebenfalls zu einer Koordinationszahl von sieben. Der I1-Mn1-I4-Bindungswinkel ist mit 179.1(1)° annähernd linear. Das Metallion von **4** befindet sich gleichfalls in der hypothetischen Ringebene der Sauerstoffatome des Liganden. Die Bindungslängen zwischen dem Mangan(II)ion und den Sauerstoffatomen sind mit 228.6(2) pm – 240.2(3) pm im Durchschnitt etwas länger als in **2**, aber kürzer als in [Mn([18]Krone-6)Br₂] mit 228 pm – 254 pm.^[108] Zudem koordiniert in [Mn([18]Krone-6)Br₂], wie in **4**, eines der Sauerstoffatome des Liganden nicht mit dem Metallion, was darauf hindeutet, dass [18]Krone-6 und der in **4** enthaltene Sila[17]Krone-6-Ligand zu groß für Mn²⁺-Ion mit einer KZ von sieben sind. Bemerkenswert ist jedoch, dass der längste Abstand zwischen dem Mangan- und einem Sauerstoffatom in **4** die des O1-Atoms ist, welches ein von einem Siliziumatom benachbartes Sauerstoffatom ist. Dies und die Tatsache, dass das weitere O_{Si/C}-Atom in **4** nicht an das Metallion koordiniert, sprechen für die schlechteren Koordinationseigenschaften der Sauerstoffatome mit benachbarten

Monosilaneinheiten im Vergleich zu Sauerstoffatomen mit einer benachbarten Disilaneinheit. Bei den Komplexen mit Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallionen und hybriden Kronenethern, welche Disilaneinheiten beinhalten, wurde beobachtet, dass die Bindungslängen der Sauerstoffatome der Siloxanfragmente zum Metallion meist kürzer sind als die der Sauerstoffatome mit benachbarten Kohlenstoffatomen.^[94,95] Die Mn1-I-Bindungslängen von **4** (284.8(4) pm und 288.72(4) pm) sind kürzer im Vergleich zu **2** (294.0(2) pm und 290.7(2) pm), was auf die Größe der Liganden zurückzuführen ist. Mit 112.2° - 114.7(2)° sind die C-O-C-Bindungswinkel im zu erwartenden Bereich.^[75] Die Si-O-C-Bindungswinkel jedoch unterscheiden sich voneinander. Der Winkel um das O1-Atom ist mit 116.1(1)° ähnlich zu den Literaturwerten,^[94] der Winkel um das O2-Atom hingegen ist mit 126.5(2)° um ca. 10° größer. Dies kann allerdings damit erklärt werden, dass das O2-Atom das Sauerstoffatom ist, welches nicht zum Mn1-Atom bindet. Die C-H-Streckschwingungen von **4** sind im IR-Spektrum bei 2934 cm⁻¹ und 2874 cm⁻¹ zu sehen. Die Zusammensetzung der Verbindung nach obiger Strukturformel konnte zudem mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

Mit Disila[18]Krone-6 (**3**) wurde ein Ligand verwendet, dessen Hohlraumdurchmesser wesentlich größer als der doppelte Ionenradius von Mn²⁺ ist. In weiteren Versuchen wurden 1,2,7,8-Tetrasil[12]Krone-4^[94] (**5**) und 1,2,4,5-Tetrasil[12]Krone-4^[97] (**6**) gewählt, deren Hohlraumdurchmesser kleiner sind als von Disila[15]Krone-5 (**1**). Die Umsetzungen erfolgten wie bei **2** und **4** ausgehend von MnI₂, Ligand und zwei Äquivalenten Iod in DCM. Es wurden nach Aufarbeitung erneut zwei Komplexe erhalten, deren Disilaneinheiten gespalten wurden: [(I₃)₂Mn(1,3,8,10-tetrasil[14]Krone-6)] (**7**) (48%ige Ausbeute) und [(I₃)₂(μ-IMn)₂(1,3,11,13-tetrasil[20]Krone-8)] (**8**). Letzteres war neben weiteren erhaltenen kristallinen Produkten der einzige siliziumhaltige Komplex der Reaktion.



Schema 9: Synthese von [(I₃)₂Mn(1,3,8,10-tetrasil[14]Krone-6)] (**7**) und [(I₃)₂(μ-IMn)₂(1,3,11,13-tetrasil[20]Krone-8)] (**8**).

In beiden Fällen führt die Spaltung der Si_2Me_4 -Einheiten der Liganden zum Erhalt von Si-O-Si-Bindungen, die gegenüberliegend durch eine (7) bzw. zwei (8) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -Brücken verbunden sind. Der zusätzliche Einbau eines Sauerstoffatoms ist möglicherweise auf den kleinen Hohlraumdurchmesser der Liganden sowie Spuren von Wasser zurückzuführen, sodass eine intermediäre Bildung von $-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-$ bzw. $-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{SiMe}_2-$ möglich ist und diese anschließend zu den neuartigen Liganden dimerisieren. Wie zuvor war aufgrund des Paramagnetismus der Verbindungen keine aussagekräftige NMR-Spektroskopie möglich. Von beiden Komplexen wurden durch Lösen der jeweiligen Feststoffe in DCM und anschließendes Kühlen auf $-32\text{ }^\circ\text{C}$ nach kurzer Zeit Kristalle in Form von braunen Blöcken (7) bzw. roten Nadeln (8) erhalten, was die kristallographische Strukturanalyse der Verbindungen 7 und 8 ermöglichte.

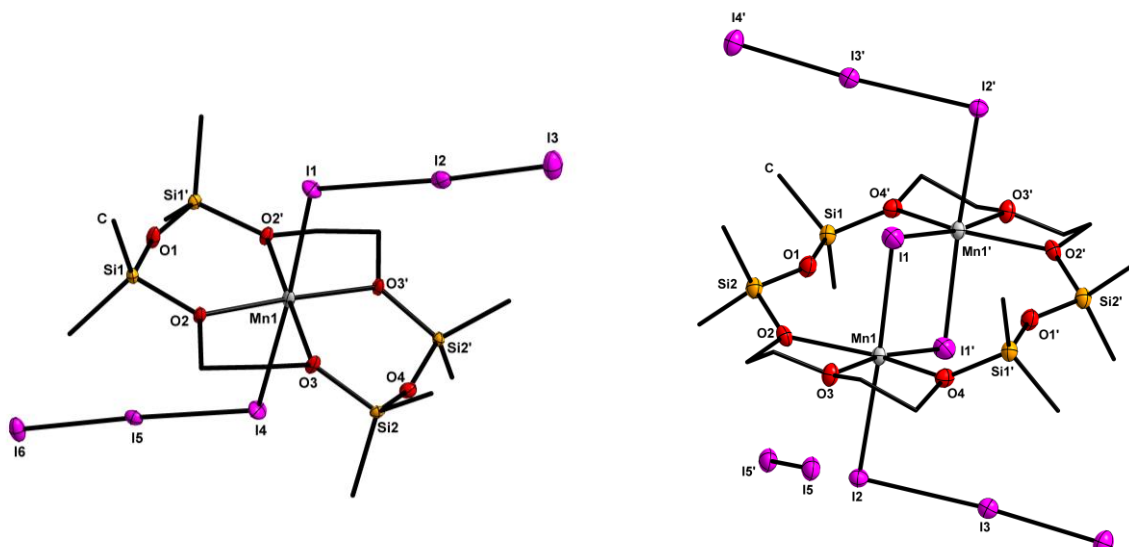


Abbildung 16: Molekülstrukturen von 7 (links) und 8·I₂ (rechts) im Kristall.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 7.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Mn1···O1	320.7(5)	Si1-O1-Si1'	162.9(3)
Mn1-O2	215.7(3)	Si1-O2-C5	122.9(3)
Mn1-O3	216.0(3)	C6-O3-Si2	124.3(3)
Mn1···O4	317.3(5)	Si2-O4-Si2'	153.6(3)
Mn1-I1	291.4(2)	I1-Mn1-I4	176.8(1)
Mn1-I4	305.1(2)		

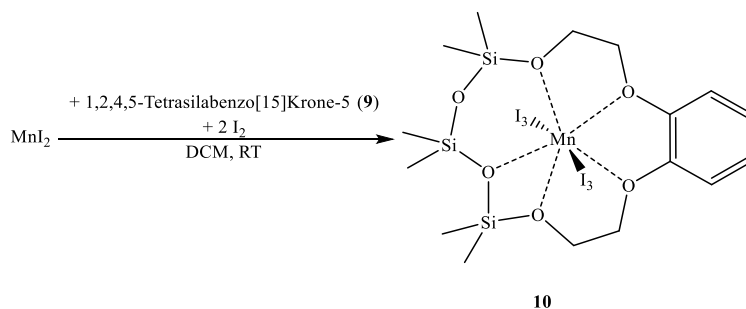
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **8**·I₂.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Mn1···O1	355.8(7)	Si1-O1-Si2	146.8(5)
Mn1-O2	228.9(8)	Si2-O2-C5	117.3(6)
Mn1-O3	219.8(9)	C6-O3-C7	114.5(8)
Mn1-O4	229.0(7)	C8-O4-Si1'	115.6(6)
Mn1-I1	283.6(3)	I1-Mn1-I2	177.2(1)
Mn1-I1'	280.8(3)	Mn1-I1-Mn1'	85.6(1)
Mn1-I2	295.8(3)		

Verbindung **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und Verbindung **8** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Iodmolekül und $Z = 1$. Bei beiden Komplexen koordinieren die Siloxansauerstoffatome nicht an das Metallion, sodass es für das Manganatom von **7** zu einer KZ von sechs kommt. In Verbindung **8** sind zwei Manganatome durch den Liganden komplexiert, die wiederum über μ -verbrückende Iodatome verbunden sind, somit weisen die Manganatome von **8** ebenfalls eine KZ von sechs auf. Die Koordinationssphären von **7** und **8** lassen sich demnach als verzerrte Oktaeder beschreiben. Die Triiodidanionen von **7** bzw. das Triiodidanion mit dem gegenüberliegenden I1-Atom in **8** bilden mit dem Manganatom eine nahezu lineare Anordnung (Bindungswinkel: 176.8(1)° bzw. 177.2(1)°). Zudem bilden die μ -verbrückenden Iodatome mit den Manganatomen von **8** einen Vierring mit Mn1-I1-Mn1'-Bindungswinkeln von 85.6(1)° und -Bindungslängen von 280.8(3) pm bzw. 283.6(3) pm aus. Während das Metallion von **7**, wie in **2** und **4**, in der Ebene der Sauerstoffatome des Liganden liegt, sind die Mn²⁺-Atome von **8** leicht über- bzw. unterhalb der Ebene, die die O2-, O3- und O4-Atome in **8** ausbilden. Der Abstand zwischen den nicht koordinierenden Siloxansauerstoffatomen und Mn²⁺ von **7** liegt bei 317.3(5) pm bzw. 320.7(5) pm und ist damit wesentlich kürzer als in **8** (355.8(7) pm) sowie **6** (385.5(2) pm), was auf den verhältnismäßig kleine Hohlraumdurchmesser des Liganden zurückzuführen ist. Die koordinierenden Sauerstoffatome von **7** sind alle zu je einem Siliziumatom benachbart. Diese Mn1-O-Bindungslängen mit 215.7(3) pm bzw. 216.0(3) pm sind nahezu identisch lang, jedoch kürzer als die vergleichbaren Bindungslängen von **2** mit 229.4(8) pm bzw. 229.9(7) pm. Die Mn1-O_{Si/c}-Bindungslängen von **8** sind mit 228.9(8) pm und 229.0(7) pm hingegen ähnlich zu denen von **2**. Das rein kohlenstoffsubstituierte Sauerstoffatom in **8** weist mit 219.8(9) pm eine um ca. 10 pm kürzere Bindungslänge zum Metallatom auf, sodass auch hier die geringere Koordinationseigenschaft der Sauerstoffatome mit einer benachbarten Monosilaneinheit wie bei **4** zu beobachten ist. Mit 291.4(2) pm und 305.1(2) pm unterscheiden sich die beiden Bindungslängen in **7** zwischen dem Manganatom und den

Triiodidanionen um ca. 15 pm voneinander. Die kürzere der beiden ist dabei ähnlich zu dem von **2** (294.0(2) pm, 290.7(2) pm) und **8** (295.8(3) pm). Der längere Abstand zwischen dem Mn1- und I4-Atom ist mit sterischen Gründen zu erklären, da die O1- und O4-Atome der Siloxanbindungen von **7** in Richtung des I4-Atoms weisen. Der Bindungswinkel dieser Siloxanbindungen von **7** ist mit 162.9(3)° und 153.6(3)° relativ groß, was für eine geringe Basizität der Sauerstoffatome spricht und die geringe Koordinationstendenz erklärt.^[71,76–78] In **8** sollte das Sauerstoffatom mit einem Si-O-Si-Winkel von 146.8(5)° basischer sein, aber offenbar nicht genug für eine Bindungsknüpfung. Vergleichsweise zeigt das Sauerstoffatom der Siloxanbindung von [K(1,2,4,5-tetrasilab[18]Krone-6)PF₆] mit einem Bindungswinkel von 143.8(1)° ebenfalls keine Koordination zum Metallkation.^[99] Die Si-O-C-Bindungswinkel von **7** (122.9(3)°, 124.3(3)°) und **8** (117.3(6)°, 115.6(6)°) sind ähnlich zu **2** mit (119.6(5)°, 119.7(5)°). Der C-O-C-Winkel von **8** liegt mit 114.5(8)° im erwarteten Bereich.^[75] In den IR-Spektren der Verbindungen **7** und **8** sind die C-H-Streckschwingungen bei 2960 cm⁻¹ und 2933 cm⁻¹ respektive 2952 cm⁻¹ und 2885 cm⁻¹ zu sehen. Mittels Elementaranalyse wurde die Homogenität der jeweiligen Verbindungen verifiziert.

Um zu überprüfen ob die Größe des Liganden tatsächlich einen Einfluss auf die Spaltung der Si₂Me₄-Einheiten in den vorangegangenen Reaktionen hat, wurde in einem weiteren Versuch 1,2,4,5-Tetrasilabenzob[15]Krone-5^[98] (**9**) eingesetzt, welches einen ähnlichen Hohlraumdurchmesser wie Disila[15]Krone-5 (**1**) aufweist. Hierfür wurde MnI₂ mit **9** und zwei Äquivalenten Iod in DCM umgesetzt. Das Ergebnis der Reaktion war, mit einer Ausbeute von 51%, die Isolierung von [(I₃)₂Mn(1,3,5-trisila[15]Krone-6)] (**10**), dessen Disilaneinheiten ebenfalls gespalten wurden und so durch Hydrolyse Si-O-Si-Bindungen entstanden sind.



Schema 10: Synthese von [(I₃)₂Mn(1,3,5-trisila[15]Krone-6)] (**10**).

Auch bei Verbindung **10** konnte aufgrund des paramagnetischen Charakters keine aussagekräftige NMR-Spektroskopie durchgeführt werden. Dennoch führte eine Kristallstrukturanalyse zu einer strukturellen Aufklärung von **10**. Die notwendigen Kristalle wurden als braune Blöcke durch Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Lagern bei

6 °C erhalten. Dabei kristallisiert Verbindung **10** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Iodmolekül und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

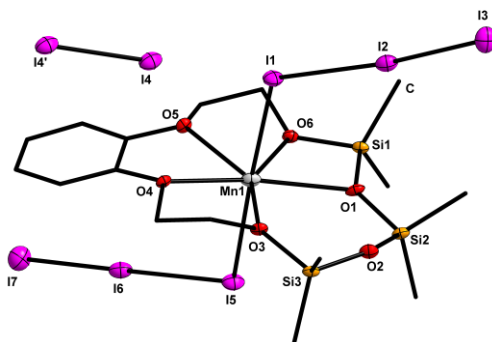


Abbildung 17: Molekülstruktur von **10**·I₂ im Kristall.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **10**·I₂.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Mn1-O1	248.8(7)	Si1-O1-Si2	133.6(4)
Mn1···O2	370.8(8)	Si2-O2-Si3	148.2(4)
Mn1-O3	227.0(6)	Si3-O3-C7	116.8(4)
Mn1-O4	225.3(5)	C8-O4-C9	117.3(6)
Mn1-O5	234.5(7)	C14-O5-C15	116.7(5)
Mn1-O6	223.8(6)	C16-O6-Si1	127.7(5)
Mn1-I1	289.1(1)	I1-Mn1-I5	176.9(1)
Mn1-I5	282.9(1)		

Bis auf ein Siloxansauerstoffatom binden alle Sauerstoffatome des Liganden sowie die beiden Triiodidanionen an das Manganatom (KZ = 7), somit ist die Koordinationssphäre ähnlich zu der von **2**. Die I₃-Anionen von **10** binden mit einem I1-Mn1-I5-Bindungswinkel von 176.9(1)°, wie die vorherigen Komplexe, praktisch linear an das Manganatom. Das Metallion ist wie in Verbindung **2**, **4** und **7** in der hypothetischen Ebene der Sauerstoffatome des Liganden. Während das Siloxansauerstoffatom O2 in Verbindung **7** mit einem Abstand zum Mn1-Atom von 370.8(8) pm, was noch länger ist als in **8** (355.8(7) pm), nicht koordiniert, kommt es mit dem O1-Atom mit einer Mn1-O1-Bindungslänge von 248.8(7) pm zu einer Bindung. Ein Vergleich letzterer Bindungslänge mit der Literatur erweist sich als schwierig, da es meinem Wissen nach keine weitere kristalline Verbindung mit einer koordinativen Bindung zwischen einem Siloxansauerstoffatom und einem Manganatom gibt. Nichtsdestotrotz ist die Mn1-O1-Bindung die längste koordinative Bindung zum Mn-Atom in **10**, sodass das Siloxansauerstoffatom im Vergleich zu den restlichen koordinierenden Sauerstoffatomen in **10** am schlechtesten an das Metallion koordiniert. Mit 227.0(6) pm und 223.8(6) pm sind die Mn1-

O-Bindungslängen der Sauerstoffatome mit einem benachbarten Siliziumatom von **10** kürzer als die der Verbindung **2** (229.4(8) pm, 229.9(7) pm) und **8** (228.9(8) pm, 229.0(7) pm), allerdings länger als in **7** (215.7(3) pm, 216.0(3) pm). Die Mn1-O_{C/C}-Bindungslängen in **10** (225.3(5) pm, 234.5(7) pm) sind, verglichen mit den jeweiligen in [Mn(benzo[15]Krone-5)(OTf)₂] (227.6(3) pm, 216.8(3) pm), im Durchschnitt etwas länger, jedoch ähnlich zu **2** (227.5(6) pm – 228.2(8) pm).^[109] Der Si-O-Si-Bindungswinkel um das O1-Atom ist mit 133.6(4)° relativ klein und somit in das Siloxansauerstoffatom verhältnismäßig basisch.^[71,76–78] Zudem liegt er in einem ähnlichen Bereich der Komplexe mit **9** und Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallsalzen (125.9(1)° - 133.9(2)°).^[98] Mit 148.2(4)° ist der Bindungswinkel um das nicht bindende O2-Atom von **10** größer und analog zu dem in **8** (146.8(5)°). Die Si-O-C-Bindungswinkel von **10** unterscheiden sich um ca. 11 pm voneinander: 116.8(4)° und 127.7(5)°. Dabei ist der kleinere von beiden ähnlich zu denen von **8** (117.3(6)°, 115.6(6)°) und der größere zu denen von **7** (122.9(3)°, 124.3(3)°). Die C-O-C-Bindungswinkel von **10** (117.3(6)°, 116.7(5)°) stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[75] Die C-H-Streckschwingungen von **10** sind bei 2956 cm⁻¹ und 2933 cm⁻¹ im IR-Spektrum zu finden. Eine Überprüfung der Homogenität der Verbindung erfolgte mittels Elementaranalyse.

Auffällig ist, dass bei den manganhaltigen Komplexen **4**, **7**, **8** und **10** die Mn-O_{Si/C}-Bindungslängen innerhalb der Verbindungen meist länger sind, als die Mn-O_{C/C}-Bindungslängen. Dieser Trend ist genau invers zu den Komplexen mit Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallionen, bei denen die M-O_{Si/C}-Bindungslänge oftmals die kürzeste zum Metallion ist.^[94,95] Dies kann damit erklärt werden, dass bei den Verbindungen **4**, **7**, **8** und **10** Monosilaneinheiten entstanden sind, welche wie in Kapitel 1.5.2 erwähnt zu einer Steigerung der positiven Polarisierung am Siliziumatom und zu einer Erhöhung der Ringspannung innerhalb des Cyclus führen. Beide Effekte wirken sich negativ auf die Koordinationseigenschaften der Liganden aus. Bei den Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallkomplexen hingegen werden diese Effekte durch den Einbau von Disilaneinheiten verringert, was auch bei Verbindung **2**, mit ebenfalls einer Disilaneinheit, zu beobachten ist und zu beinahe identischen Metallsauerstoffbindungslängen innerhalb der Koordinationsverbindung führt.

Da anscheinend die Größe des Liganden nicht allein der Grund für die Spaltung der Si₂Me₄-Einheiten sein kann, könnte eine mögliche Erklärung sein, dass das eingesetzte Iod nicht vollständig trocken war und es so möglicherweise zur Spaltung der Si-Si-Bindung kam. Um dies zu überprüfen wurde Iod nach der Vorschrift von *Washington et al.* über Phosphorpentoxid getrocknet.^[110] Dieses wurde anschließend, nach Schema 10, mit 1,2,4,5-Tetrasil-

benzo[15]Krone-5 (**9**) und MnI_2 umgesetzt. Die Aufarbeitung der Reaktion führte zu einem gelb-braunen Feststoff, aus welchem durch Lösen in DCM und anschließendes Lagern bei 6 °C Kristalle in Form von braunen Blöcken erhalten werden konnten. Eine Untersuchung dieser mittels Kristallstrukturanalyse zeigte, dass es sich dabei um $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,3,5\text{-trisila[15]Krone-6})]$ (**10**) handelte. Somit ist scheinbar der Gehalt an Wasser im eingesetzten Iod nicht ausschlaggebend für die Spaltung der Si_2Me_4 -Einheiten, daher sollte der Einfluss von Iod auf diese untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die verschiedenen Silakronenether mit Iod umgesetzt und die erhaltenen Produkte NMR-spektroskopisch untersucht. Das Ergebnis soll beispielhaft an der Reaktion von 1,2,7,8-Tetrasila[12]Krone-4 (**5**) mit Iod gezeigt werden, s. Abbildung 18.

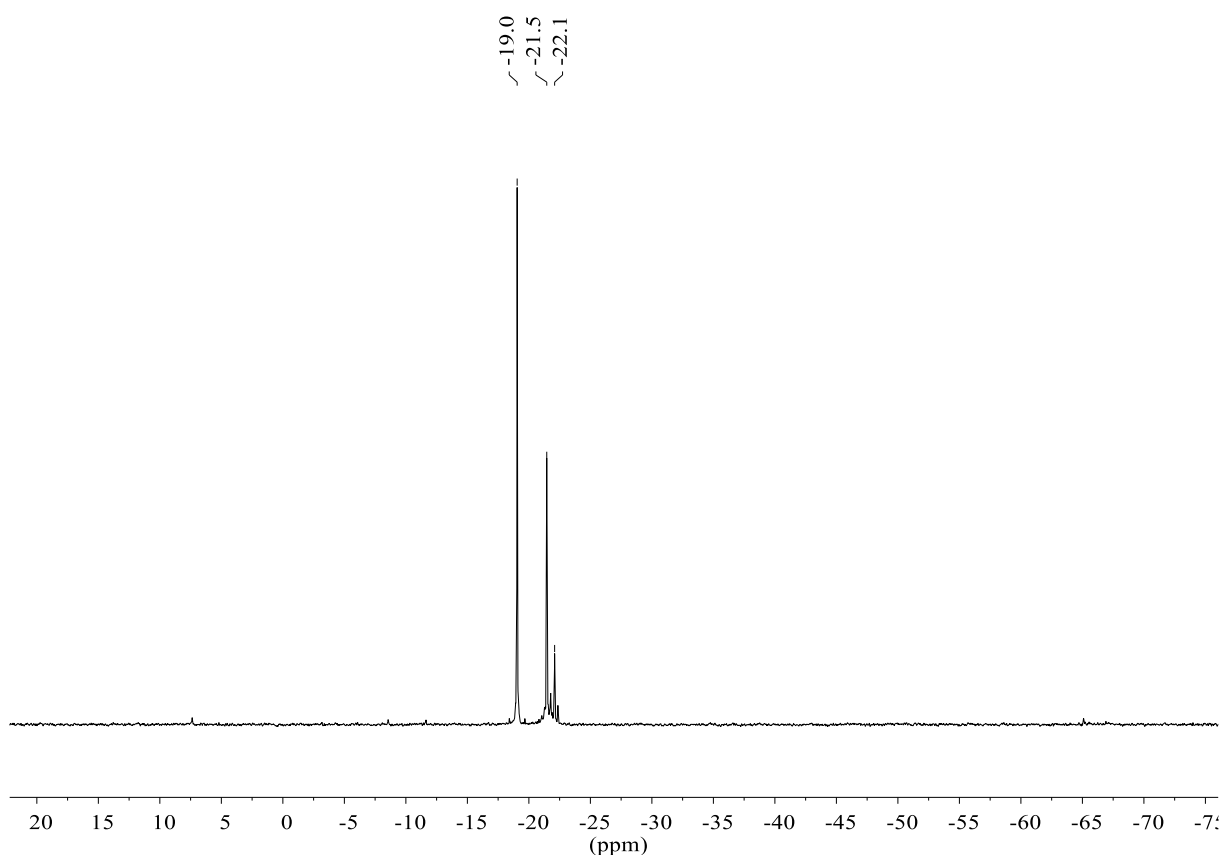


Abbildung 18: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **5** mit I_2 .

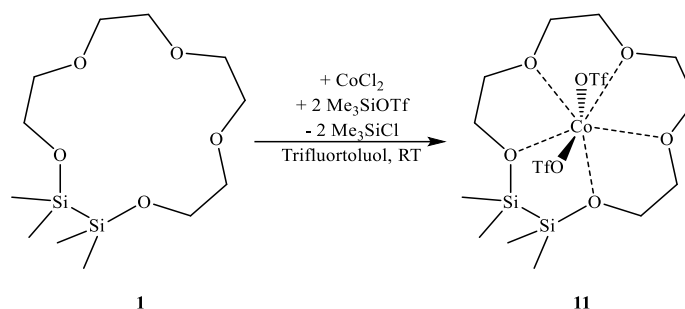
Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung zeigt mehrere Signale. Dabei sind drei Singulett bei -19.0 ppm, -21.5 ppm und -22.1 ppm hervorzuheben. Während das Edukt **5** mit $-\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)\text{O}$ -Einheiten als Singulett bei 10.8 ppm^[94] zu sehen wäre, sind diese drei Signale im Bereich für $-\text{SiMe}_2\text{O}$ -Einheiten, wie z.B. bei Schliffert^[111] zu finden. Daraus folgend ist der Einfluss von I_2 auf die Disilanspaltung ein wesentlicher Faktor. Dabei kommt es mit Iod als Oxidationsmittel zu einer oxidativen Spaltung der Si-Si-Bindung und intermediär würden Halogensilane der Form $\text{I-SiMe}_2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_n\text{-SiMe}_2\text{-I}$ entstehen. Diese können

anschließend mit geringen Spuren von Wasser einerseits zu einem Ringschluss führen, wie er in den erhaltenen Komplexen beobachtet wurde, und andererseits zur Bildung von Me_2SiI_2 . Letzteres wäre im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $-34.8\text{ ppm}^{[112]}$ zu sehen, dass dies allerdings nicht der Fall ist, ist möglicherweise auf die weitere Reaktion mit Wasser zu $(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2$ zurückzuführen. Damit kann der Erhalt der Verbindungen **4**, **7**, **8** und **10** erklärt werden, wobei eine Koordinationszahl von sechs oder sieben bevorzugt zu sein scheint.

Da also der Einsatz von I_2 zur Oxidation der Si-Si-Bindung führt, wurde in weiteren Reaktionen mit hybriden Kronenethern und MnI_2 das Reagenz GaI_3 eingesetzt um auf diesem Wege $[\text{GaI}_4]^-$ -Anionen zu bilden. Diese Umsetzungen führten jedoch in allen Fällen entweder zu keiner Reaktion, dem Erhalt von $\text{Mn}[\text{GaI}_4]_2$ oder Glykol-Komplexen.

3.2.3 Umsetzung von siliziumbasierten Kronenethern mit weiteren Übergangsmetallverbindungen

Mit der erfolgreichen Koordination von Mn^{2+} mit siliziumhaltigen Kronenethern sollte deren Koordinationsverhalten mit weiteren *d*-Block Kationen untersucht werden. So wurde in verschiedenen Versuchen CoCl_2 , NiCl_2 , CuI , $\text{Fe}(\text{OTf})_2$, je nach Größe des Kations, mit Disila[15]Krone-5 (**1**) bzw. Disila[18]Krone-6 (**3**) umgesetzt. Bei keiner dieser Reaktionen konnte eine Koordination festgestellt werden. Auch durch Erhöhung der Löslichkeit, mit zusätzlicher Hinzugabe von Iod bei der Umsetzung von ZnI_2 mit **3**, wurde kein Komplex gebildet. Da die cyclischen Dimethylsiloxane mit Ag^+ stabile Verbindungen bilden,^[81] wurden in einem weiteren Versuch 1,2,4,5-Tetrasilabenzo[15]Krone-5 (**9**) und AgOTf eingesetzt. Bei dieser Reaktion wurde die Entstehung eines schwarzen Feststoffes beobachtet, der auf die Bildung von elementarem Silber zurückzuführen ist. Der einzige weitere Komplex mit einer Übergangsmetallverbindung wurde mit $\text{Co}(\text{OTf})_2$ erhalten. Hierfür wurde **1** sowie CoCl_2 in Trifluortoluol vorgelegt und mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (kurz Me_3SiOTf) umgesetzt, um *in situ* $\text{Co}(\text{OTf})_2$ zu generieren. Die Triebkraft der Reaktion ist dabei die Bildung von Me_3SiCl . Nach Aufarbeitung konnte ein blauer Feststoff in 3%iger Ausbeute erhalten werden: $[(\text{OTf})_2\text{Co}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**11**).



Schema 11: Synthese von $[(\text{OTf})_2\text{Co}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**11**).

Da auch Verbindung **11** einen paramagnetischen Charakter aufweist, konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren aufgenommen werden. Jedoch wurden durch Lösen des Feststoffes in Trifluortoluol und anschließendes Kühlen auf 6 °C nach einem Tag Kristalle in Form von blauen Nadeln erhalten, welche mittels Kristallstrukturanalyse untersucht wurden. Aufgrund der nicht hinreichenden Güte des Datensatzes, ausgelöst durch einen hohen Kristallzwillingsanteil der auch durch Umkristallisieren und mehrfache Synthese nicht verändert werden konnte, ist eine Diskussion der Molekülstruktur nur unter Vorbehalt möglich.

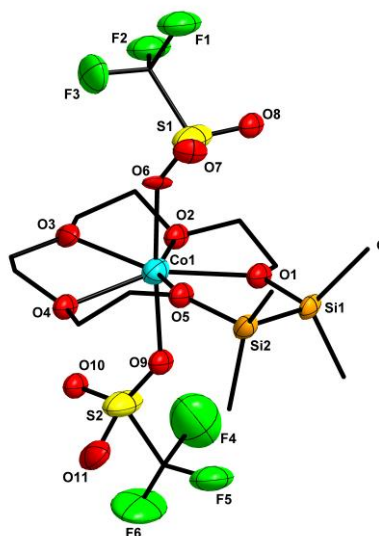


Abbildung 19: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **11**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	233(2)	Si1-O1-C3	121(2)
Co1-O1	227(2)	C4-O2-C5	114(2)
Co1-O2	225(2)	C6-O3-C7	121(2)
Co1-O3	227(2)	C8-O4-C9	119(2)
Co1-O4	240(2)	C10-O5-Si2	117(2)
Co1-O5	221(2)	O6-Co1-C9	175.7(6)
Co1-O6	204(2)	C1-Si1-Si2-C11	9(2)
Co1-O9	209(2)		

Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Koordination durch alle Sauerstoffatome des Liganden in **11** sowie der beiden Triflat-Anionen an Co^{2+} führt zu einer Koordinationszahl von sieben am Metallatom. Das Metallion liegt dabei in der Ringebene des Liganden und wird annähernd linear von den beiden Anionen gebunden ($175.7(6)^\circ$). Die Methylgruppen der Si_2Me_4 -Einheit sind mit einem Torsionswinkel von $9(2)^\circ$ nahezu ekliptisch angeordnet. Aufgrund der hohen Standardabweichungen der Bindungslängen und –winkel von **11** wird an dieser Stelle kein Vergleich mit anderen Verbindungen vorgenommen. Dennoch lässt sich über die Co1-O-Bindungslängen von **11** sagen, dass die der Triflat-Anionen (204(2) pm, 209(2) pm) merklich kürzer sind als die des Liganden (221(2) pm – 240(2) pm). Dies spricht für eine erhöhte Wechselwirkung von Co^{2+} mit den Triflat-Anionen. Innerhalb des Liganden sind die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und dem Cobaltatom verhältnismäßig ähnlich, einzig die Co1-O4-Bindungslänge unterscheidet sich von den anderen (Co1-O4 = 240(2) pm). Jedoch ist der kürzeste Abstand zwischen einem Sauerstoffatom des Liganden und dem Metallion, der zwischen dem Mn1- und dem O5-Atom in **11** mit 221(2) pm. Damit folgt dies demselben Trend, wie in den Alkalimetall- und Erdalkalimetallkomplexen^[94,95] sowie in **2**, was auf einen positiven Einfluss auf die Koordinationseigenschaften der $\text{O}_{\text{Si/C}}$ -Atome durch Einbau von Disilaneinheiten zurückzuführen ist. Im IR-Spektrum von **11** sind die C-H-Streckschwingungen bei 2956 cm^{-1} und 2897 cm^{-1} zu sehen.

3.2.4 Zusammenfassung des Kapitels

Während Disila[15]Krone-5 (**1**) mit $\text{Mn}(\text{I}_3)_2$ in Form der Verbindung $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**2**) ein erwartetes Koordinationsverhalten zeigt, kommt es mit anderen Disila- bzw. Tetrasilakronenethern zum Bindungsbruch der Si_2Me_4 -Einheiten. Diese ist auf den Einsatz von Iod und geringen Spuren von Wasser zurückzuführen. Für die Tetrasilakronenether kommt es dadurch zur Bildung von Si-O-Si-Einheiten. Mit der Verbindung $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,3,5\text{-trisila}[15]\text{Krone-6})]$ (**10**) wurde, nach meinem Wissen, der erste strukturelle Nachweis für eine Koordination zwischen einem Siloxansauerstoffatom und einem Manganatom erhalten. Weitere Übergangsmetallkationen zeigen nicht die gleiche Bereitschaft zur Bildung eines Komplexes. Einzig mit Disila[15]Krone-5 (**1**) und $\text{Co}(\text{OTf})_2$ wurde ein weiterer Silakronenether als Ligand eingebaut: $[(\text{OTf})_2\text{Co}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**11**). Innerhalb der Verbindungen zeigte sich, dass die $\text{O}_{\text{Si/C}}$ -Atome äquivalent zu den $\text{O}_{\text{C/C}}$ -Atomen an die jeweiligen Metallatome koordinieren, wenn sie benachbart zu einer Disilaneinheit sind (**2** und **11**). Im Gegensatz dazu koordinieren die $\text{O}_{\text{Si/C}}$ -Atome mit einer benachbarten Monosilaneinheit (**4**, **7**, **8** und **10**) meist nicht so gut wie die $\text{O}_{\text{C/C}}$ -Atome der Komplexe, was auf die stärkere Polarisierung an den Siliziumatomen und der erhöhten Ringspannung im Cyclus zurückzuführen ist.

3.3 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit *p*-Block Verbindungen

3.3.1 Theoretischer Hintergrund

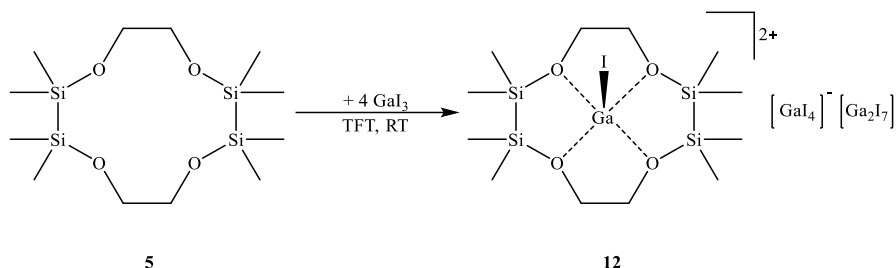
Während es mit Übergangsmetallsalzen, wie in Kapitel 3.2 erwähnt, einige Beispiele von Komplexen mit einer koordinativen Bindung zu einem Siloxansauerstoffatom gibt,^[81,87,88,102–106] beschränkt sich die Literatur solcher Verbindungen mit Hauptgruppensalzen auf die Gruppen 1 und 2 des Periodensystems.^[60,79,82,94,95,97,98] Mit Salzen des *p*-Blocks sind nach meinem Wissen keine derartigen Komplexe zu finden. Dies ist u.a auf die bereits beschriebene geringe Basizität des Siloxansauerstoffatoms zurückzuführen, aber auch auf den zunehmenden kovalenten Bindungsanteil der *p*-Block Verbindungen. So handelt es sich bei den *p*-Block Salzen meist um nicht-klassische Salze wie z.B. bei GaCl₃, welches im festen Zustand als Dimer vorliegt.^[18] Zudem ändert sich das Reaktionsverhalten im Vergleich zu den *s*-Block Elementen, aufgrund verschiedener Bindigkeit, Elektronegativitäten und der an Reaktionen beteiligten Orbitalen.^[18] In diesem Kapitel wird daher das Koordinationsverhalten der Disila- und Tetrasilakronenether mit *p*-Block (Halb-)Metallsalzen untersucht, wobei ein Fokus auf den niedervalenten Verbindungen lag, bei denen vor allem die Lage des nicht-bindenden Elektronenpaares von Interesse ist.

3.3.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 13 Verbindungen

Da niedervalente Aluminiumverbindungen zur Disproportionierung neigen und v.a. donorstabilisiert^[18] vorliegen, wurde für eine erste Versuchsreihe AlCl₃ verwendet, wobei die Umsetzungen mit Disila- und Tetrasilakronenethern ausschließlich zur Zersetzung der Liganden führten. Eine Erklärung hierfür ist einerseits die starke *Lewis*-Acidität von AlCl₃ und andererseits dessen hohes Bestreben Al-O-Bindungen auszubilden.^[18]

Da die niedervalenten Galliumverbindungen wesentlich stabiler sind, als die des Aluminiums, wurde eine Koordination mit hybriden Kronenethern erwartet. Die Reaktion von „GaI“, dargestellt nach Vorschrift von *Green et al.*,^[113] mit Disilakronenethern führte zu einer farblosen Reaktionslösung, die sich nach kurzer Zeit grün färbte und schließlich wieder entfärbte, wobei ein grauer Feststoff entstand. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion zeigte, dass sich der Ligand u.a. zu dem cycischen Siloxan (Si₂Me₄O)₂ zersetzt hatte. Die Darstellung von Ga[GaCl₄] aus GaCl₃ und Ga nach *Greenwood et al.*^[114] und die

anschließende Umsetzung mit Disila[15]Krone-5 (**1**) war ebenfalls nicht zielführend. Daher wurde anschließend die Ga(III)-Verbindung GaI₃ als Edukt gewählt. In der Reaktion mit 1,2,7,8-Tetrasilä[12]Krone-4 (**5**), welches einen verhältnismäßig kleinen Hohlraumdurchmesser aufweist, konnte eine Koordination des Salzes festgestellt werden. Mit einer Ausbeute von 44% wurde [IGa(1,2,7,8-tetrasilä[12]Krone-4)][GaI₄][Ga₂I₇] (**12**) erhalten.



Schema 12: Synthese von [IGa(1,2,7,8-tetrasilä[12]Krone-4)][GaI₄][Ga₂I₇] (**12**).

Wie in Schema 12 zu sehen, sind für die Bildung von **12** vier Äquivalente GaI₃ nötig. Dabei kommt es zur Entstehung von einem [GaI₄]⁻-Anionen sowie einem [Ga₂I₇]⁻-Anion. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von **12** zeigt mit 23.4 ppm einen Tieffeldshift im Vergleich zum freien Liganden (10.8 ppm)^[94]. Ein deutlich tieffeldverschobenes Signal im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum deutet auf eine gute Koordination des Liganden an das Metallion hin. Wird **12** in DCM gelöst und anschließend bei 6 °C gelagert werden nach einem Tag Kristalle in Form von farblosen Nadeln erhalten, sodass eine kristallographische Strukturanalyse erfolgte.

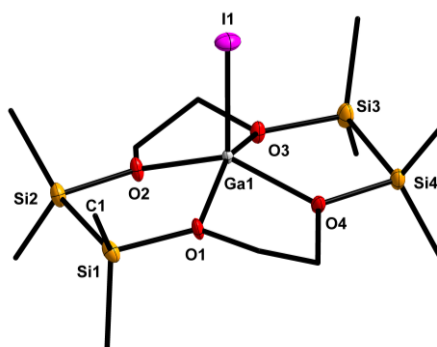


Abbildung 20: Das Kation von **12** im Kristall.

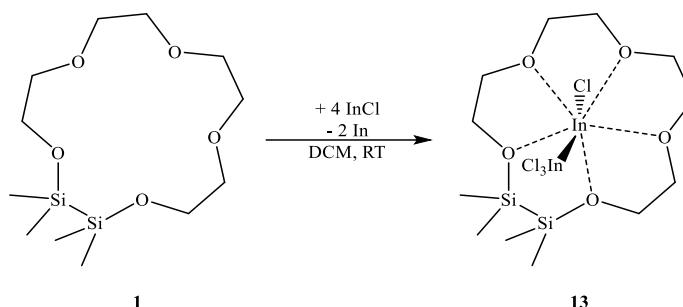
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **12**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	235.1(2)	Si1-O1-C12	121.3(2)
Si3-Si4	234.8(2)	Si2-O2-C5	120.2(2)
Ga1-O1	196.5(3)	Si3-O3-C6	121.7(2)
Ga1-O2	195.4(3)	Si4-O4-C11	120.2(2)
Ga1-O3	197.7(3)	C1-Si1-Si2-C3	6.6(3)
Ga1-O4	194.7(3)	C7-Si3-Si4-C9	0.2(2)
Ga1-I1	246.76(5)		

Verbindung **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das vom hybriden Kronenether koordinierte Galliumatom liegt leicht außerhalb der Ringebene. Zudem kommt es an diesem Ga1-Atom mit dem Liganden und einem Iodid-Anion zu einer Koordinationszahl von fünf. Die Methylgruppen der Si₂Me₄-Einheit sind mit einem Torsionswinkel von 6.6(3)° bzw. 0.2(2)° nahezu ekliptisch angeordnet. Die Abstände der O-Atome zum Ga1-Atom sind mit 194.7(3) pm - 197.7(3) pm recht ähnlich, was für eine gleichwertige Koordination der O_{Si/C}-Atom an das Galliumion spricht. In der Literatur ist nur eine kristalline Koordinationsverbindungen von organischen Kronenethern mit einem Gallium-Kation zu finden: [Ga([18]Krone-6)(PhF)₂][Al(OR^F)₄] (R^F = C(CF₃)₃).^[115] Bei dieser Verbindung wird das Gallium(I)-Atom von dem vergleichsweise großen Kronenether [18]Krone-6 koordiniert und durch zwei C₆H₅F-Moleküle stabilisiert.^[115] Verglichen mit dieser Verbindung (266.5 pm – 289.5 pm) sind die Ga-O-Bindungslängen von **12** wesentlich kürzer. Dies ist allerdings auf die verschiedenen Hohlraumdurchmesser der Liganden sowie der unterschiedlichen Oxidationszahl am Metallatom zurückzuführen. Die Bindungslänge vom Ga1-Atom zum Iodid-Anion in **12** (Ga1-I1 = 246.76(5) pm) ist ähnlich zu der anderer Gallium(III)-Iod-Bindungslängen wie in (NON)GaI (NON = 4,5-bis(2,6-diisopropylanilido)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen, Ga-I: 250.01(5) pm)^[116]. Die Si-O-C-Bindungswinkel von **12** liegen mit 120.2(2)° - 121.7(2)° im erwarteten Bereich. Das IR-Spektrum von **12** zeigt für die C-H-Streckschwingungen je eine Bande bei 2956 cm⁻¹ und 2889 cm⁻¹. Die Zusammensetzung der Verbindung nach obiger Strukturformel konnte zudem mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

Eine direkte Umsetzung äquivalenter Mengen InCl und Disila[15]Krone-5 (**1**) in DCM blieb ergebnislos. Bei Einsatz eines Überschusses von InCl konnte jedoch eine Reaktion beobachtet werden. Die erst gelbe Suspension entfärbte sich und ein metallischer Feststoff fiel aus. Nach

der Aufarbeitung wurde $[\text{Cl}_3\text{InIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{Cl}]$ (**13**) mit einer Ausbeute von 73% erhalten.



Schema 13: Synthese von $[\text{Cl}_3\text{InIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{Cl}]$ (**13**).

Der ausgefallene metallische Feststoff erklärt sich mit der Bildung von elementarem Indium aus der Disproportionierung von drei Äquivalenten In(I)Cl zu zwei Äquivalenten Indium(0) und einem Äquivalent In(III)Cl_3 . Eine ähnliche Reaktion konnte bereits von *Cooper et al.* in $[\text{Cl}_3\text{InIn}([18]\text{Krone-6})\text{Cl}]$ aus $[\text{In}([18]\text{Krone-6})][\text{OTf}]$ und InCl_3 beobachtet werden.^[117] Die Autoren gehen hierbei davon aus, dass in der Verbindung InCl als *Lewis*-Base gegenüber InCl_3 dient und der erhaltene Donor-Akzeptor-Komplex eine isomere Form von „ In_2Cl_4 “ repräsentiert.^[117] Die chemische Verschiebung der Si_2Me_4 -Einheit im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt mit 21.0 ppm einen merklichen Tieffeldshift im Vergleich zu **1** mit 11.0 ppm^[94], sodass eine gute Koordination des Liganden an das Metallion zu erwarten ist. Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse konnten durch Lösen von **2** in DCM und anschließendes Lagern bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

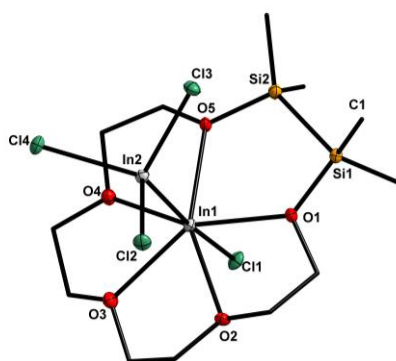


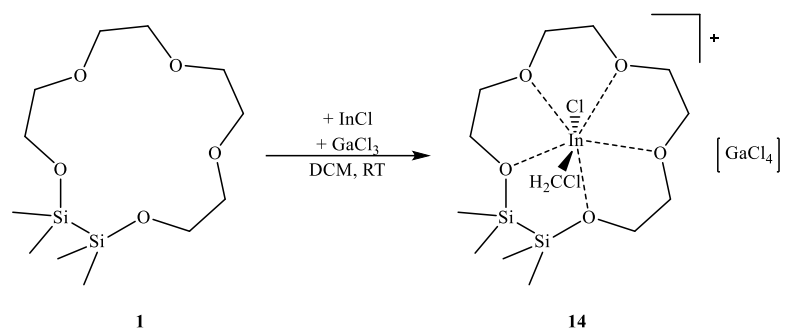
Abbildung 21: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **13**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	236.2(2)	Si1-O1-C5	120.6(3)
In1-O1	242.5(4)	C6-O2-C7	114.0(4)
In1-O2	238.5(4)	C8-O3-C9	114.1(4)
In1-O3	241.7(4)	C10-O4-C11	113.8(4)
In1-O4	242.4(3)	C12-O5-Si1	119.0(3)
In1-O5	241.5(4)	In2-In1-Cl1	175.2(1)
In1-Cl1	237.5(1)	C1-Si1-Si2-C13	2.5(4)
In1-In2	271.13(5)		

Verbindung **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppen $P2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das In1-Atom in **13**, mit einer Oxidationsstufe von eins, wird von allen Sauerstoffatomen des Silakronenethers sowie einem Chloratom koordiniert. Das In1-Atom koordiniert hingegen an InCl_3 , dessen Indiumatom eine Oxidationsstufe von drei aufweist, was zu einer Koordinationszahl von sieben am In(I)- und von vier am In(III)-Atom führt. Daraus folgend könnte **13** als In(II)-Verbindung mit einer In-In-Bindung betrachtet werden. Der Torsionswinkel der Methylgruppen an den Siliziumatomen C1-Si1-Si2-C13 ist mit $2.5(4)^\circ$ nahezu ekliptisch. Sowie in den meisten Koordinationsverbindungen aus Kapitel 3.2, aber im Gegensatz zu den Alkalimetallkomplexen mit Disilakronenethern, liegt das Metallion von **13** in der Ringebeine des Liganden.^[94] Während das organische Derivat $[\text{Cl}_3\text{InIn}([18]\text{Krone-6})\text{Cl}]$ eine In1-Cl1-Bindungslänge von $231.49(18) \text{ pm}^{[117]}$ aufweist, ist die vergleichbare Bindung in **13** mit $237.5(1) \text{ pm}$ um 6 pm länger. Der In2-In1-Cl1-Bindungswinkel ist hingegen in beiden Verbindungen näherungsweise linear ($175.2(1)^\circ$ in **13** und $175.4(1)^\circ$ in $[\text{Cl}_3\text{InIn}([18]\text{Krone-6})\text{Cl}]^{[117]}$). Aufgrund dessen, dass es in Verbindung **13** keine großen Unterschiede in den In1-O-Bindungslängen der Sauerstoffatome mit benachbartem Siliziumatom ($241.5(4) \text{ pm}$, $242.5(4) \text{ pm}$) im Vergleich zu den Sauerstoffatomen, die nur von Kohlenstoffatomen substituiert sind ($238.5(4) \text{ pm}$ - $242.4(3) \text{ pm}$), gibt, scheinen alle Sauerstoffatome gleich stark an das Metallion zu koordinieren. Die C-O-C- ($113.8(4)^\circ$ - $114.1(4)^\circ$) und Si-O-C-Bindungswinkel ($119.0(3)^\circ$, $120.6(3)^\circ$) von **13** liegen im erwarteten Bereich.^[75,94] Mit zwei Banden bei 2943 cm^{-1} und 2882 cm^{-1} sind die C-H-Streckschwingungen im IR-Spektrum von **13** zu sehen. Die Homogenität der Verbindung wurde mittels Elementaranalyse bestätigt.

Mit dem Erhalt von **13** stellte sich die Frage, ob es möglich ist an das In(I)-Atom auch andere Lewis-Säuren zu koordinieren. Zu diesem Zweck wurde GaCl_3 mit InCl und Disila[15]Krone-5 (**1**) in DCM umgesetzt. Das Ergebnis dieser Reaktion war die Darstellung von $[\text{H}_2\text{CClIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{Cl}][\text{GaCl}_4]$ (**14**) mit einer Ausbeute von 63%.



Schema 14: Synthese von $[\text{H}_2\text{CClIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{Cl}][\text{GaCl}_4]$ (**14**).

Der Einsatz von GaCl_3 führte demnach nicht zur Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes, stattdessen wurde die Entstehung eines $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anions beobachtet. Zudem insertierte das Indium-Ion in die C-Cl-Bindung eines Lösungsmittelmoleküls, was zum Erhalt eines In(III)-Ions führte. Diese Insertion von In(I) ist bereits literaturbekannt, so z.B. bei der Umsetzung von $[\text{In}([18]\text{Krone-6})][\text{OTf}]$ mit DCM zu $[\text{H}_2\text{CClIn}([18]\text{Krone-6})\text{Cl}][\text{OTf}]$.^[118] Die Si_2Me_4 -Einheit von **14** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 0.47 ppm, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -1.1 ppm und im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 23.3 ppm. Dabei ist das Signal im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum freien Liganden (11.0 ppm^[94]) wie in **13** tieffeldverschoben. Eine eindeutige chemische Verschiebung im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, wie in diesem Fall, ist ein starkes Indiz für eine Koordination des Silakronenethers. Kristalle von **14** konnten durch Lösen des Feststoffes in 3 mL DCM und anschließendes Überschichten mit 20 mL *n*Pentan bei RT in Form von farblosen Blöcken erhalten werden. Diese wurden folgend mittels Kristallstrukturanalyse untersucht.

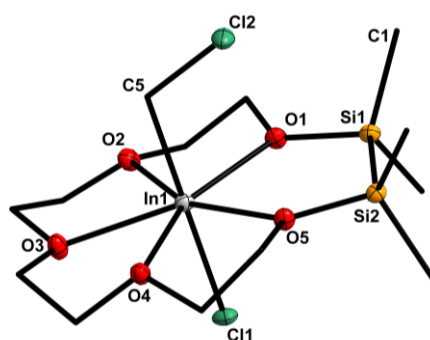


Abbildung 22: Das Kation von **14** im Kristall.

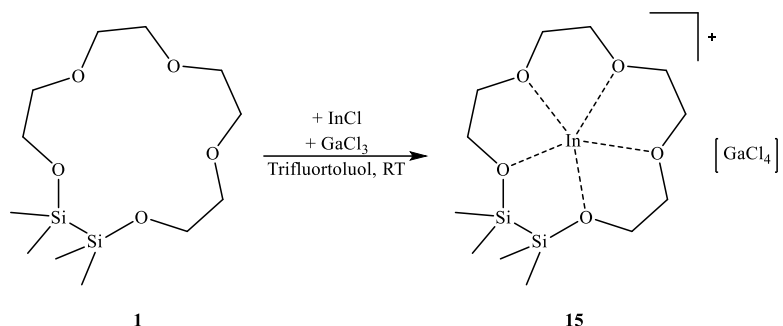
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **14**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	235.55(4)	Si1-O1-C6	121.1(1)
In1-O1	234.22(8)	C7-O2-C8	114.7(1)
In1-O2	239.72(7)	C9-O3-C10	116.4(1)
In1-O3	237.02(8)	C11-O4-C12	114.3(1)
In1-O4	235.92(8)	C13-O5-Si2	120.8(1)
In1-O5	233.22(7)	C5-In1-Cl1	177.9(1)
In1-Cl1	237.61(4)	C1-Si1-Si2-C13	0.5(1)
In1-C5	216.8(1)		

Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppen $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie in **13** liegt das Metallion von **14** innerhalb der Ringebene des Liganden und wird von dessen Sauerstoffatomen koordiniert. Mit dem Chlorid-Ion und dem H_2CCl -Liganden kommt es so zu einer Koordinationszahl von sieben am In(III)-Atom. Die Methylgruppen der Disilaneinheit von **14** sind mit einem Torsionswinkel von $0.5(1)^\circ$ wie in **13** praktisch ekliptisch angeordnet. Ein struktureller Vergleich mit $[\text{H}_2\text{CClIn}([18]\text{Krone-6Cl})[\text{OTf}]]$ ist nicht möglich, da keine Kristallstruktur vorliegt.^[118] Allerdings konnten die Autoren auch $[\text{HCCl}_2\text{In}([18]\text{Krone-6Cl})[\text{OTf}]]$ durch eine Insertion von In(I) in die C-Cl-Bindung von Chloroform darstellen und röntgenkristallographisch untersuchen.^[118] Mit dieser Verbindung verglichen, ist die In1-Cl1-Bindungslänge von **14** mit 237.61(4) pm um ca. 4 pm länger, aber ähnlich zu der von **13** 237.5(1) pm. Der C5-In1-Cl1-Bindingswinkel ist annähernd linear ($177.9(1)^\circ$). Anders als in **13** sind die In1-O-Bindungslängen von **14** untereinander inkonsistent. Die Abstände zwischen dem Metallion und den Sauerstoffatomen mit einem benachbarten Siliziumatom (233.22(7) pm, 234.22(8) pm) sind kürzer als zu den nur mit kohlenstoffsubstituierten Sauerstoffatomen (235.92(8) pm – 239.72(7) pm). Dies konnte bereits bei verschiedenen Alkalimetall- und Erdalkalimetallkomplexen^[94,95,119] mit hybriden Kronenethern beobachtet werden und spricht für einen positiven Einfluss auf die Koordinationseigenschaften der $\text{O}_{\text{Si/C}}$ -Atome durch Einbau von Disilaneinheiten. Nichtsdestotrotz sind die $\text{O}_{\text{Si/C}}$ -In- (241.5(4) pm, 242.5(4) pm) und $\text{O}_{\text{C/C}}$ -In-Bindungslängen (238.5(4) pm – 242.4(4) pm) von **13** merklich länger als die vergleichbaren Bindungslängen in **14**, was auf die höhere Oxidationszahl und damit einhergehende höhere Ladung des Indium-Atoms in **14** zurückzuführen ist. Die Si-O-C- ($120.8(1)^\circ$, $121.1(1)^\circ$) und C-O-C-Bindungswinkel ($114.3(1)^\circ$ – $116.4(1)^\circ$) sind im erwarteten Bereich verglichen mit Literaturverbindungen.^[75,94] Abgesehen von den C-H-Streckschwingungen bei 2941 cm^{-1} und 2881 cm^{-1} sind keine weiteren markanten Banden im IR-Spektrum von **14** zu erkennen. Die

Zusammensetzung der Verbindung nach obiger Strukturformel konnte zudem mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

Die vorangegangene Reaktion zeigte, dass eine Koordination anderer *Lewis*-Säuren an In(I) in Gegenwart von DCM nicht zielführend ist. Aus diesem Grund wurde als Lösungsmittel α,α,α -Trifluortoluol (kurz: TFT) verwendet, wobei die Umsetzung wie zuvor durchgeführt wurde. Die Aufarbeitung der Reaktion lieferte mit einer Ausbeute von 73% $[\text{In}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{GaCl}_4]$ (**15**).



Schema 15: Synthese von $[\text{In}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{GaCl}_4]$ (**15**).

Der entstandene Komplex enthält ein Substituenten-freies Indium-Atom und wie **14** ein $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung von **15** zeigt, dass im Gegensatz zu den beiden vorherigen Verbindungen das Indium-Atom nicht innerhalb der Ringebene schwingt und somit die Methylgruppen der Si_2Me_4 -Einheit nicht äquivalent sind. Demnach zeigen diese Methylgruppen von **15** im ^1H - sowie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum je ein Singulett bei 0.52 ppm und 0.47 ppm respektive -0.9 ppm und -1.1 ppm. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hingegen ist nur ein Signal bei 23.4 ppm für Verbindung **15** zu erkennen. Dass diese Signale dennoch alle zur Si_2Me_4 -Einheit gehören, wurde mittels $^1\text{H}/^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Eine strukturelle Untersuchung von **15** konnte mittels Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die nötigen Kristalle wurden durch Lösen von **15** in TFT und anschließendes Übersichten mit *n*Pentan bei RT nach einem Tag in Form von gelben Plättchen erhalten.

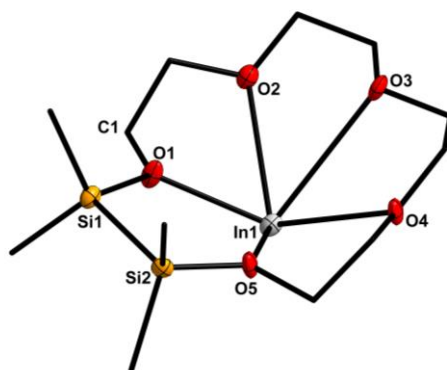


Abbildung 23: Das Kation von **15** im Kristall.

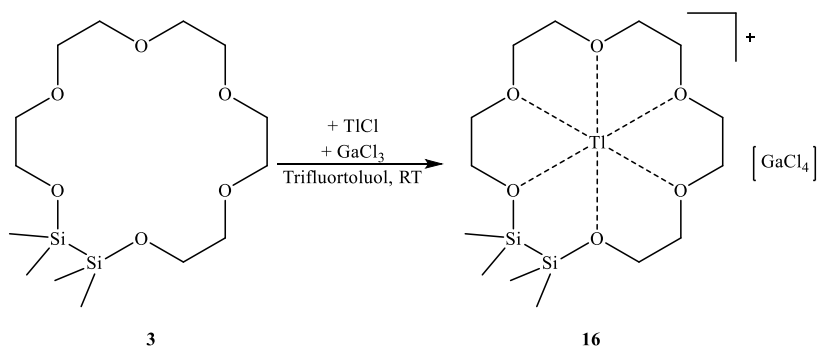
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **15**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	234.7(6)	Si1-O1-C1	120.5(6)
In1-O1	229.8(8)	C2-O2-C3	114.9(8)
In1-O2	296.8(9)	C4-O3-C5	114.9(7)
In1-O3	308.8(7)	C6-O4-C7	114.9(7)
In1-O4	288.1(5)	C8-O5-Si2	121.2(6)
In1-O5	235.8(6)	C10-Si1-Si2-C11	0.7(7)

Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das In(I)-Atom in **15** ist von allen fünf Sauerstoffatomen des Liganden koordiniert (KZ = 5), allerdings liegt es im Gegensatz zu **13** und **14** außerhalb der durch die Sauerstoffatome des Liganden aufgebauten Ringebene. Dies ist möglicherweise ein Ergebnis der elektrostatischen Repulsion des freien Elektronenpaares des Indium-Ions von **15** mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome des Liganden. Die Methylgruppen der Siliziumatome zeigen eine annähernde ekliptische Anordnung mit einem C10-Si1-Si2-C11-Torsionswinkel von $0.7(7)^\circ$. Die Differenz zwischen den In1-O-Bindungslängen der Sauerstoffatome mit benachbarten Siliziumatomen (229.8(8) pm, 235.8(6) pm) und den rein kohlenstoffsubstituieren Sauerstoffatomen (288.1(5) pm - 308.8(7) pm) ist in **15** wesentlich größer als innerhalb von **14** mit einer Differenz nur von ca. 3.8 pm. Dennoch sind die O_{Si/C}-Bindungslängen von **15** trotz der unterschiedlichen Oxidationsstufe und Koordinationszahl am Indium-Atom ähnlich zu **14** (233.22(7) pm, 234.22(8) pm). Die analogen Bindungslängen in **13** sind mit 241.5(4) pm und 242.5(4) pm länger als in **14** und **15**. Bei allen drei Verbindungen (**13**, **14** und **15**) koordinieren die O_{Si/C}-Atome besser als erwartet an die Metallionen, sodass die verringerte positive Polarisierung an den Siliziumatomen und die reduzierte Ringspannung durch Einbau der Disilaneinheiten die Koordinationsfähigkeit dieser Sauerstoffatome

verbessert. Verglichen mit $[\text{In}([15]\text{Krone-5})][\text{GaCl}_4]$ (260.8(3) pm – 277.7(3) pm)^[117], ebenfalls ein Halbsandwich-Komplex, sind die In1-O_{C/C}-Bindungslängen von **15** merklich länger, sodass die Si₂Me₄-Einheit einen wesentlichen strukturellen Einfluss ausübt. Die Bindungswinkel um die Sauerstoffatome von **15** (Si-O-C = 120.5(6)°, 121.2(6)°; C-O-C = 114.9(7)° - 114.9(8)°) sind ähnlich zu denen von **13** und **14**. Bei 2918 cm⁻¹ und 2875 cm⁻¹ sind die C-H-Streckschwingungen von **15** im IR-Spektrum zu sehen. Mittels Elementaranalyse wurde die Homogenität der Verbindung **15** verifiziert.

Bei einer Komplexierung der hybriden Kronenether mit dem höheren Homologen Thallium musste aufgrund des größeren Ionenradius Disila[18]Krone-6 (**3**) verwendet werden. Um ein Substituenten-freies Thallium-Atom zu generieren, wurde die Reaktion mit GaCl₃ in TFT durchgeführt. So wird $[\text{Tl}(1,2\text{-disila}[18]\text{Krone-6})][\text{GaCl}_4]$ (**16**) als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 49% erhalten.



Schema 16: Synthese von $[\text{Tl}(1,2\text{-disila}[18]\text{Krone-6})][\text{GaCl}_4]$ (**16**).

Analog zu **15** kommt es in **16** zur Ausbildung eines $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion und eines Substituenten-freien Gruppe 13 Metallkations. Im Vergleich zu **15** (23.4 ppm) zeigt die Si₂Me₄-Einheit von **16** einen Hochfeldshift (13.8 ppm) im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, dies deutet eine schwächere Bindung der O_{Si/C}-Atome zum Metallion an. Im Vergleich ist der freie Ligand bei 11.4 ppm^[94] im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu sehen. Kristalle der Verbindung **16** werden durch Erstarren des Öls nach mehreren Tagen bei RT in Form von farblosen Stäbchen erhalten, welche mittels Kristallstrukturanalyse untersucht wurden.

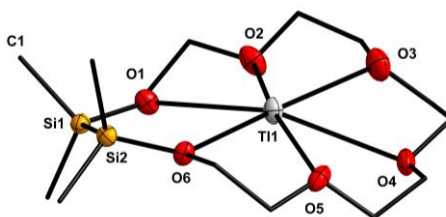


Abbildung 24: Das Kation von **16** im Kristall.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **16**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	234.1(5)	Si1-O1-C3	119.4(8)
Tl1-O1	287.1(7)	C4-O2-C5	112(1)
Tl1-O2	288.0(9)	C6-O3-C7	113(1)
Tl1-O3	294(1)	C8-O4-C9	109(1)
Tl1-O4	299.3(9)	C10-O5-C11	113(1)
Tl1-O5	291.4(8)	C12-O5-Si2	121.1(7)
Tl1-O6	290.3(7)	C1-Si1-Si2-C13	24.7(7)

Verbindung **16** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Koordination aller Sauerstoffatome des Liganden führt zu einer Koordinationszahl von sechs. Im Gegensatz zum In(I)-Atom von **15** liegt das Tl(I)-Atom von **16** in der Ringebeine des Liganden. Der C1-Si1-Si2-C13-Torsionswinkel ($24.7(7)^\circ$) von **16** ist deutlich größer als in **13**, **14** und **15**. Die Tl1-O_{Si/C}-Bindungslängen von **16** (287.1(7) pm, 290.3(7) pm) sind etwas kürzer als die Tl1-O_{C/C}-Bindungslängen (288.0(9) pm - 299.3(9) pm). Diese Differenz innerhalb des Komplexes **16** ist jedoch wesentlich geringer als in **15** mit ca. 64 pm Unterschied. Die Abstände zwischen dem Thallium-Ion und den Sauerstoffatomen mit nur benachbarten Kohlenstoffatomen von **16** sind im Vergleich zu [Tl([18]Krone-6)][PF₆] (287.5(3) pm – 301.0(4) pm)^[120] relativ ähnlich. Die C-O-C- ($109(1)^\circ$ - $113(1)^\circ$) und Si-O-C-Bindungswinkel ($119.4(8)^\circ$, $121.1(7)^\circ$) sind mit **13**, **14** und **15** vereinbar. Das IR-Spektrum von **16** zeigt für die C-H-Streckschwingungen Banden bei 2911 cm^{-1} und 2879 cm^{-1} . Die Homogenität von Verbindung **16** konnte mittels Elementaranalyse nachgewiesen werden.

Mit dem strukturellen Unterschied von **15** und **16** stellt sich die Frage warum das Tl(I)-Ion von **16** keinen Halbsandwich-Komplex ausbildet, wie mit dem In(I)-Atom in **15**. Um dies zu klären, wurden DFT-Berechnungen durchgeführt mit Hilfe des Programms *TURBOMOLE software suite* (NBO Version 6.0) unter Verwendung der Basissätze BP86/def2-QZVPPD.^[121–126] Hierfür wurde nach den höchsten besetzten Molekülorbitalen (kurz: HOMOs; engl. *highest occupied molecular orbitals*) mit Elektronendichte am Metall-Ion gesucht.



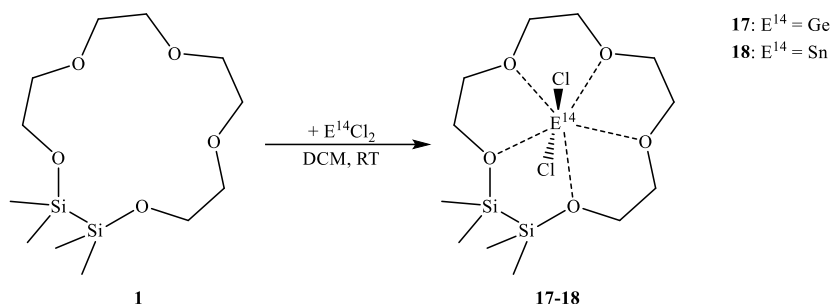
Abbildung 25: Höchst besetzte Molekülorbitale mit Elektronendichte am niedervalentem Metall-Ion von **15** (HOMO-1, links) und **16** (HOMO-7, rechts) mit einem Orbitalgrenzwert von 0.045 a.u.

In Abbildung 25 ist das HOMO-1 von **15** zu sehen, bei dem die Elektronendichte am In(I)-Ion sich weg vom Liganden orientiert. Im Gegensatz dazu, ist die Elektronendichte um das Tl(I)-Ion von **16** im HOMO-7 eher sphärisch ausgeprägt, was für einen höheren *s*-Charakter spricht. Die Position des In(I)-Ions oberhalb der Ringebene des Liganden verringert die elektrostatische Abstoßung zwischen den nicht-bindenden Elektronenpaaren der Sauerstoffatome des Liganden und dem des In(I)-Ions, indem die Distanz in **15** zwischen beiden erhöht wird. Wohingegen das nicht-bindende Elektronenpaar des Tl(I)-Ions in **16** nicht stereochemisch aktiv ist, was zur einer Position innerhalb der Ringebene des Liganden führt mit beinahe identischen Tl1-O-Bindungslängen. Dass die Elektronendichte in Verbindung **16** sphärisch um das Metallatom liegt, da dieses Orbital einen höheren *s*-Charakter haben sollte, ist auf die schlechtere Abschirmung der Kernladung durch die äußeren *d*-Orbitale zurückzuführen.^[18] Aus diesem Grund sind die Elektronen des äußeren *s*-Orbitals von Thallium stärker von der jeweiligen Kernladung beeinflusst und aufgrund relativistischer Effekte erfahren die *s*-Außenelektronen eine Energieabsenkung, sodass diese weniger reaktiv und zudem durch den hohen *s*-Charakter auch stereochemisch inaktiv sind.^[18] Man spricht in diesem Fall vom sog. Effekt des inerten Elektronenpaares (engl. *inert-pair effect*).^[18] Nichtsdestotrotz spielen auch der unterschiedliche Ionenradius und die unterschiedliche Größe der Liganden eine bedeutende Rolle in der strukturellen Anordnung dieser Gruppe 13 Komplexe.

Die Umsetzung von Gruppe 13 Metallsalzen mit InCl und Tetrasilakronenethern war nicht zielführend. So kam es z.B. mit 1,2,7,8-Tetrasil[12]Krone-4 (**5**) und einem Überschuss InCl zu keiner Reaktion. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum zeigte lediglich das Edukt bei einer chemischen Verschiebung von 10.8 ppm. Unter Verwendung von 1,2,4,5-Tetrasil[12]Krone-4 (**6**) mit InCl und der anschließenden Hinzugabe von GaCl₃ wurde ein gelbes Öl erhalten, welches nicht mehr in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln löslich war. Auch eine Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrasil-benzo[15]Krone-5 (**9**) mit InCl und GaCl₃ führte nicht zum gewünschten Produkt. Stattdessen kam es zur Zersetzung des hybriden Kronenethers unter Bildung von Glykol und (Si₂Me₄O)₂.

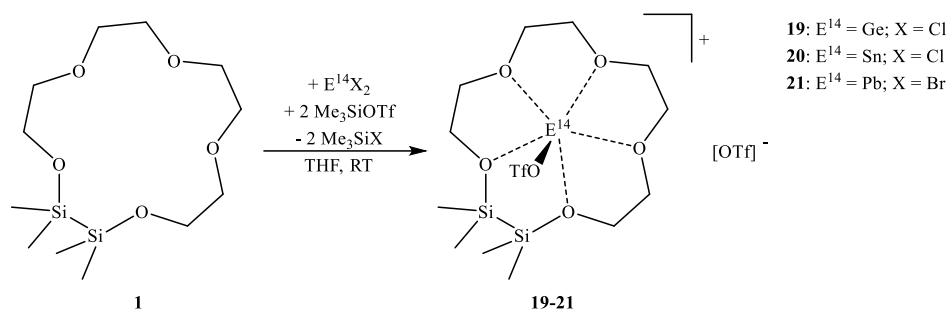
3.3.3 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 14 Verbindungen

Eine direkte Umsetzung von Disila[15]Krone-5 (**1**) mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ bzw. SnCl_2 führte jeweils zur Bildung eines farblosen Öls. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten diese als $[\text{Cl}_2\text{Ge}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**17**, 59% Ausbeute) bzw. $[\text{Cl}_2\text{Sn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**18**, 57% Ausbeute) identifiziert werden.



Schema 17: Synthese von $[\text{Cl}_2\text{Ge}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**17**) bzw. $[\text{Cl}_2\text{Sn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**18**), für **17** wurde das $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ -Addukt als Edukt verwendet.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Si_2Me_4 -Einheit von **17** bzw. **18** jeweils ein Singulett bei 21.0 ppm bzw. 20.0 ppm. Dies ist ein deutlicher Tieffeldshift im Vergleich zum freien Liganden (11.0 ppm)^[94], sodass eine gute Koordination des Liganden zu erwarten ist. Ein struktureller Nachweis der beiden Verbindungen konnte nicht erhalten werden, da es nicht gelang von den Substanzen Einkristalle zu erhalten. Daher kam die Überlegung auf, die Anionen gegen solche auszutauschen, welche die Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem Kation verringern (WCAs). Die Wahl fiel dabei auf das Triflat-Anion, welches *in situ* ausgehend von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (kurz: Me_3SiOTf) eingeführt werden kann.^[127] Als Gruppe 14-Halogenide wurden dafür $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$, SnCl_2 und PbBr_2 verwendet, wobei letzteres deshalb gewählt wurde, da es in THF und DCM eine bessere Löslichkeit als PbCl_2 aufweist. Die *in situ* Umsetzungen führten mit **1** zum Erhalt von $[\text{TfOGe}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{OTf}]$ (**19**, 9% Ausbeute), $[\text{TfOSn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{OTf}]$ (**20**, 58% Ausbeute) und $[\text{TfOPb}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{OTf}]$ (**21**, 77% Ausbeute) jeweils in Form eines farblosen Feststoffes.



Schema 18: Synthese von $[\text{TfOGe}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{OTf}]$ (**19**), $[\text{TfOSn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{OTf}]$ (**20**) und $[\text{TfOPb}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{OTf}]$ (**21**), für **19** wurde das $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ -Addukt als Edukt verwendet.

Die chemische Verschiebung des Signals der Si_2Me_4 -Einheit von **19-21** ist im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 21.0 ppm (**19**), 20.9 ppm (**20**) bzw. 21.2 ppm (**21**) zu sehen, was für eine Komplexbildung spricht. Zudem ist diese Verschiebung von **19** und **20** sehr ähnlich zu der von **17** und **18**, sodass das Anion keinen großen Einfluss auf diese zu haben scheint. Das Triflat-Anion ist als Singulett im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für alle drei Verbindungen bei -78.6 ppm zu beobachten. Verbindung **20** zeigt für das Signal des Zinnatoms ein Singulett bei -1348.9 ppm im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, was im Vergleich mit $[\text{Sn}([18]\text{Krone-6})\text{OTf}][\text{OTf}]$ (-1578(2) ppm)^[128] und $[\text{Sn}([15]\text{Krone-5})_2][\text{OTf}]_2$ (-1721(2) ppm, -1706(2) ppm)^[128] ein Tieffeldshift ist, wobei für diese beiden Literaturverbindungen Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen wurden. Für **19** und **20** konnten nach einem Tag Kristalle in Form von farblosen Nadeln erhalten werden, indem der jeweilige Feststoff in DCM gelöst und anschließend bei RT gelagert wurde. Bei Verbindung **21** wurde der Feststoff in DCM gelöst und folgend erst mit Benzol und anschließend mit *n*Pentan überschichtet, wodurch nach einem Tag Kristalle des gleichen Habitus entstanden.

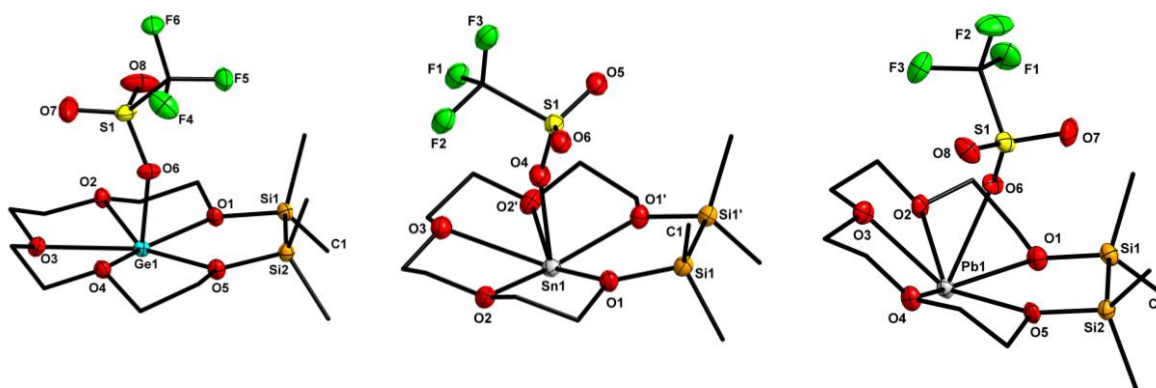


Abbildung 26: Die Kationen und die koordinierenden Anionen von **19-21** im Kristall, die nicht-koordinierenden Anionen wurden zur besseren Übersicht nicht mit abgebildet.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **19-21**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	234.83(7)	Si1-O1-C3	116.7(1)
Ge1-O1	228.9(1)	C4-O2-C5	112.5(1)
Ge1-O2	232.7(1)	C6-O3-C7	114.7(1)
Ge1-O3	246.0(1)	C8-O4-C9	113.0(1)
Ge1-O4	250.1(1)	C10-O5-Si2	118.0(1)
Ge1-O5	239.2(1)	C1-Si1-Si2-C13	0.2(1)
Ge1-O6	202.2(1)		
Si1-Si1'	236.2(1)	Si1-O1-C3	119.5(2)
Sn1-O1	236.2(3)	C4-O2-C5	114.3(3)
Sn1-O2	248.5(3)	C6-O3-C6'	115.8(4)
Sn1-O3	261.4(4)	C1-Si1-Si2-C13	0.0(2)
Sn1-O4	227.5(4)		
Si1-Si2	236.4(6)	Si1-O1-C5	123.0(9)
Pb1-O1	254(1)	C6-O2-C7	112(1)
Pb1-O2	253.0(9)	C8-O3-C9	114(1)
Pb1-O3	257.1(9)	C10-O4-C11	113(1)
Pb1-O4	257.1(9)	C12-O5-Si2	124.0(9)
Pb1-O5	248.8(9)	C1-Si1-Si2-C13	16.2(8)
Pb1-O6	269(1)		

Verbindung **19** und **21** kristallisieren beide in der der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und **20** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit ebenfalls $Z = 4$. Die Metallionen der drei Verbindungen werden alle von allen fünf Sauerstoffatomen des Liganden koordiniert sowie von einem Triflat-Anion, sodass dies zu einer Koordinationszahl von sechs an den Metall-Ionen führt. Die Ausrichtung des koordinierenden Anions ist allerdings bei den drei Komplexen verschieden. So richtet sich die CF_3 -Gruppe des Triflat-Anions in **19** in Richtung der Si_2Me_4 -Einheit aus, während sie sich in **20** und **21** entgegen dieser positioniert. Diese Anordnung ist mit der Position des jeweiligen Metallions zu erklären. In **19** liegt das Metall-Ion in der hypothetischen Ringebeine der Sauerstoffatome des Liganden während es in **20** leicht außerhalb dieser positioniert ist und in **21** bildet sich beinahe ein Halbsandwich-Komplex aus. Dieser strukturelle Unterschied ist mir der steigenden Ordnungszahl der Metall-Atome zu erklären, da diese größere Ionenradien besitzen und daher ist der Hohlraumdurchmesser des hybriden Kronenethers zu klein für Sn^{2+} bzw. Pb^{2+} . Die Methylgruppen der Si_2Me_4 -Einheiten von **19-21** sind annähernd ekliptisch angeordnet, wobei der C-Si1-Si2-C-Torsionswinkel in **21** mit $16.2(8)^\circ$ am größten ist (**19**: $0.2(1)^\circ$; **20**: $0.0(2)^\circ$). Im

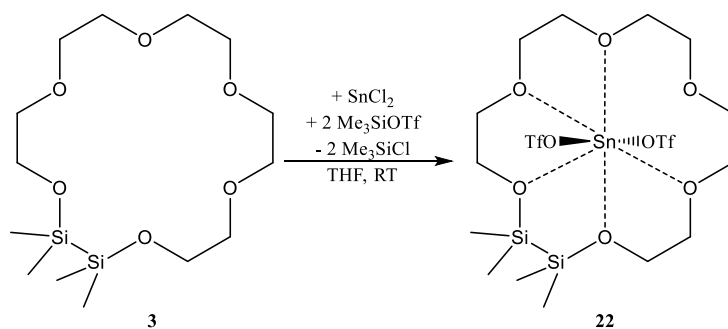
Durchschnitt sind die Ge1-O-Bindungslängen von **19** der vollständig kohlenstoffsubstituierten Sauerstoffatome (232.7(1) pm - 250.1(1) pm) des Silakronenethers länger als die der Sauerstoffatome mit benachbartem Siliziumatom (228.9(1) pm, 239.2(1) pm). Die kürzesten Ge1-O Bindungslängen zum Liganden sind dabei die Ge1-O1- und Ge1-O2-Bindungslängen. Die kürzeste Ge1-O-Bindungslänge in **19** ist jedoch die des O6-Atoms des Anions mit 202.2(1) pm, was gut mit dem organischen Gegenpart [TfOGe([15]Krone-5)][OTf] (201.5(3) pm)^[127] vereinbar ist. Aufgrund des Einbaus der Si₂Me₄-Einheit in **19** sind die Abstände zwischen dem Ge1-Atom und den O_{C/C}-Atomen des Liganden länger als in [TfOGe([15]Krone-5)][OTf] (223.3(5) pm - 234.9(6) pm)^[127].

Die Metall-Sauerstoff-Bindungslänge des hybriden Kronenethers in **20** verhalten sich wie in **19**, sodass die Sn1-O_{Si/C}-Bindungslänge (236.2(2) pm) kürzer ist als die Sn1-O_{C/C}-Bindungslängen (248.5(3) pm, 261.4(4) pm), allerdings ist der Unterschied deutlich größer. Der kürzeste Abstand zwischen dem Metall-Ion und einem Sauerstoffatom in **20** ist ebenfalls der des koordinierten Anions mit 227.5(4) pm. Ein Vergleich von **20** mit den organischen Kronenetherkomplexen zeigt einen Unterschied im Bindungsmodus mit Sn(OTf)₂ und den cyclischen Ethern. So wird mit [18]Krone-6 der Komplex [Sn([18]Krone-6)OTf][OTf] (Sn1-O: 246.4(6) pm - 271.2(6) pm) erhalten, während mit [15]Krone-5 sich ein Halbsandwich-Komplex ausbildet: [Sn([15]Krone-5)₂][OTf]₂ (Sn1-O: 253(2) pm - 298(1) pm).^[128] In der ersteren der beiden Literaturverbindungen koordinieren nicht alle Sauerstoffatome des Kronenethers an das Metallion und in der zweiten koordinieren die Triflat-Anionen nicht an das Sn1-Atom, sodass ein Vergleich schwierig ist. Dennoch sind die Sn1-O_{Triflat}- (228.2(9) pm)^[128] sowie die Sn1-O_{C/C}-Bindungslängen von **20** ähnlich zu denen von [Sn([18]Krone-6)OTf][OTf]. Diese Bindungsmodi zeigen, dass das Sn²⁺-Ion für [15]Krone-5 zu klein und für [18]Krone-6 zu groß ist, hingegen passend für Disila[15]Krone-5 (**1**).

Der Unterschied zwischen den Pb1-O-Bindungslängen der Sauerstoffatome mit benachbartem Siliziumatom (254(1) pm, 248.8(9) pm) und den vollständig kohlenstoffsubstituierten Sauerstoffatomen (253.0(9) pm - 257.1(9) pm) in **21** ist nicht so groß wie in **20**. Dennoch folgt dies einem ähnlichen Trend wie bei den Alkalimetall- und Erdalkalimetallkomplexen^[94,95], sodass auch bei den Verbindungen **19**, **20** und **21** die O_{Si/C}-Atome nicht schlechter koordinieren als die O_{C/C}-Atome. Weiterhin ist die Pb1-O-Bindungslänge, die zum koordinierenden Anion, die längste (269(1) pm) innerhalb von **21**, im Gegensatz zu **19** und **20**. Dies kann mit der Position des Bleikations erklärt werden, das sich auf der zum Triflat-Anion gegenüber liegenden Seite des Liganden befindet. Bemerkenswerterweise koordiniert das Triflat-Anion von derselben Seite wie der Ligand an das Metallion, was darauf schließen lässt, dass das freie

Elektronenpaar am Bleiion viel Platz benötigt. In der Literatur ist kein Komplex von $\text{Pb}(\text{OTf})_2$ mit [15]Krone-5 bzw. [18]Krone-6 bekannt. Aus der Reaktion von [18]Krone-6 mit PbCl_2 kann jedoch der Komplex $[\text{Pb}([\text{18}]\text{Krone-6})\text{Cl}_2]$ isoliert werden, dessen Pb1-O-Bindungslängen (275.1(4) pm, 275.(6) pm)^[129] länger sind als in **21**. Der kleinere Kronenether [15]Krone-5 kann mit Pb^{2+} -Ionen Sandwich- bzw. Halbsandwich-Komplexe wie in $[\text{Pb}([\text{15}]\text{Krone-5})_2][\text{SbCl}_6]_2$ (Pb1-O: 261(3) pm - 287(3) pm)^[130] bzw. $[\text{Pb}([\text{15}]\text{Krone-5})(\text{NO}_3)_2]$ (Pb1-O: 269.1(3) pm - 271.6(3) pm)^[131] ausbilden, in denen die Abstände zwischen den Blei- und Sauerstoffatomen ebenfalls länger sind als in **21**. Die Si-O-C- und C-O-C-Bindungswinkel der Verbindungen **19-21** sind in einem ähnlichen Bereich wie in den Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallkomplexe.^[94,95] Die Banden der C-H-Streckschwingungen in den IR-Spektren von **19-21** befinden sich im erwarteten Bereich (**19**: 2946 cm^{-1} , 2890 cm^{-1} ; **20**: 2953 cm^{-1} , 2886 cm^{-1} ; **21**: 2955 cm^{-1} , 2887 cm^{-1}). Die Homogenität der drei Verbindungen konnte mittels Elementaranalyse verifiziert werden.

Da Sn^{2+} und Pb^{2+} aufgrund ihres größeren Ionenradius als Ge^{2+} besser mit dem organischen Kronenether [18]Krone-6 koordinieren, ohne dabei eine Halbsandwich-Struktur auszubilden, wurden diese mit Disila[18]Krone-6 (**3**) umgesetzt. Die *in situ* Umsetzung mit Me_3SiOTf war dabei für Pb^{2+} nicht zielführend, mit Sn^{2+} jedoch wurde $[(\text{TfO})_2\text{Sn}(1,2\text{-disila[18]Krone-6})]$ (**22**) als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 49% erhalten.



Schema 19: Synthese $[(\text{TfO})_2\text{Sn}(1,2\text{-disila[18]Krone-6})]$ (**22**).

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **22** ein Singulett bei 16.9 ppm. Damit ist die chemische Verschiebung im Vergleich zum freien Liganden (11.4 ppm) tieffeldverschoben und zu **20** (20.9 ppm) hochfeldverschoben. Dies deutet auf eine schwächere Koordination der $\text{O}_{\text{Si/C}}$ -Atome an das Sn-Atom in **22** hin. Das Signal der Triflat-Anionen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** ist jedoch, wie für **20**, ebenfalls bei -78.6 ppm zusehen. Im Gegensatz zu **20** wird das Signal für das Sn^{2+} -Atom im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** bei -1301.7 ppm beobachtet, was eine Tieffeldverschiebung von 47.2 ppm bedeutet. Kristalle von **22** wurden durch Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendem Übersichten mit *n*Pentan bei RT

nach einem Tag in Form von farblosen Nadeln erhalten, welche durch Kristallstrukturanalyse untersucht wurden.

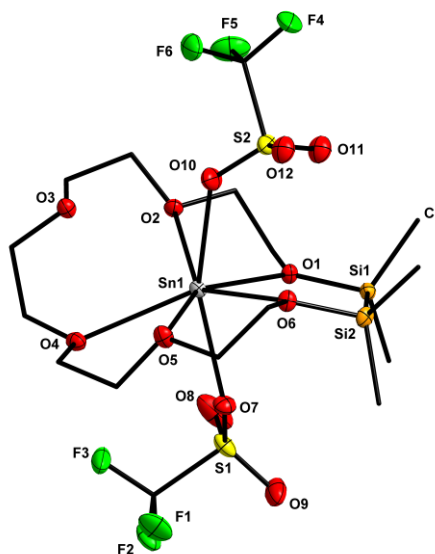


Abbildung 27: Molekülstruktur von **22** im Kristall.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **22**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	234.0(2)	Si1-O1-C5	117.8(2)
Sn1-O1	246.1(3)	C6-O2-C7	112.8(3)
Sn1-O2	282.4(3)	C8-O3-C9	113.0(3)
Sn1···O3	326.1(3)	C10-O4-C11	114.1(3)
Sn1-O4	277.8(3)	C12-O5-C13	110.9(3)
Sn1-O5	256.6(3)	C14-O6-Si2	118.5(2)
Sn1-O6	240.3(3)	O7-Sn1-O10	154.3(1)
Sn1-O7	249.0(3)	C1-Si1-Si2-C3	5.1(3)
Sn1-O10	247.7(3)		

Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Methylgruppen der Si_2Me_4 -Einheit von **22** zeigen wie in **20** eine nahezu ekliptische Anordnung ($\text{C1-Si1-Si2-C3} = 5.1(3)^\circ$). Analog zum organischen Gegenstück $[\text{Sn}([18]\text{Krone-6})\text{OTf}][\text{OTf}]$ koordinieren nicht alle Sauerstoffatome des hybriden Kronenethers an das Metallion. Im Gegensatz zu $[\text{Sn}([18]\text{Krone-6})\text{OTf}][\text{OTf}]$ und **20** binden jedoch beide Triflat-Anionen von **22** an das Sn-Atom, mit einem O7-Sn1-O10-Bindungswinkel von $154.3(1)^\circ$, was zu einer Koordinationszahl von sieben am Metallion führt. Das der Bindungswinkel der Anionen um das Sn1-Atom nicht linear ist, ist auf die fehlende Koordination des O3-Atoms zurückzuführen. Aufgrund dessen kommt es zu einer Krümmung des Liganden in Richtung eines der Triflat-Anionen und so zu einem erhöhten sterischen

Anspruch. Zudem führt dies dazu, dass das Metallatom nicht in der Ringebeine des Silakronenethers liegt, im Kontrast zu $[\text{Sn}([18]\text{Krone-6})\text{OTf}][\text{OTf}]$. Der längste Abstand zwischen den Sauerstoffatomen des Liganden und dem Sn1-Atom in **22** ist dementsprechend am O3-Atom mit 326.1(3) pm zu finden, welches bemerkenswerterweise ein Ethersauerstoffatom ist und nicht das eines Siloxanfragmentes. Die kürzesten Sn1-O-Bindungslängen von **22** hingegen weisen die Sauerstoffatome mit benachbarten Siliziumatom (246.1(3) pm, 240.3(3) pm) auf, womit diese etwas länger sind als in **20** (236.2(2) pm). Auch die Bindungslängen der vollständig kohlenstoffsubstituierten Sauerstoffatome von **22** mit 256.6(3) pm - 282.4(3) pm sind etwas länger als in **20** (248.5(3) pm, 261.4(4) pm) sowie $[\text{Sn}([18]\text{Krone-6})\text{OTf}][\text{OTf}]$ (246.4(6) pm - 271.2(6) pm)^[128]. Dennoch zeigt sich auch bei dieser Verbindung, dass die O_{Si/C}-Atome besser an das Metallion koordinieren als erwartet, was vor allem an der Nicht-Koordination des O3-Atoms zu erkennen ist. Mit 247.7(3) pm bzw. 249.0(3) pm sind die Abstände der Sauerstoffatome der Anionen zum Metallion von **22** ebenfalls länger als in **20** (227.5(4) pm) und $[\text{Sn}([18]\text{Krone-6})\text{OTf}][\text{OTf}]$ (228.2(9) pm)^[128]. Die stets erhöhten Sn1-O-Bindungslängen von **22** im Vergleich zu **20** und $[\text{Sn}([18]\text{Krone-6})\text{OTf}][\text{OTf}]$ sowie die fehlende Koordination aller Sauerstoffatome legen nahe, dass der Hohlraumdurchmesser von Disila[18]Krone-6 (**3**) etwas zu groß für Sn²⁺ ist. Die Si-O-C- (117.8(2)°, 118.5(2)°) und C-O-C-Bindungswinkel (110.9(3)° - 114.1(3)°) von **22** sind ähnlich zu denen von **20**. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt für die C-H-Streckschwingungen zwei Banden bei 2947 cm⁻¹ und 2889 cm⁻¹. Die Zusammensetzung der Verbindung **22** nach obiger Strukturformel wurde zudem mittels Elementaranalyse bestätigt.

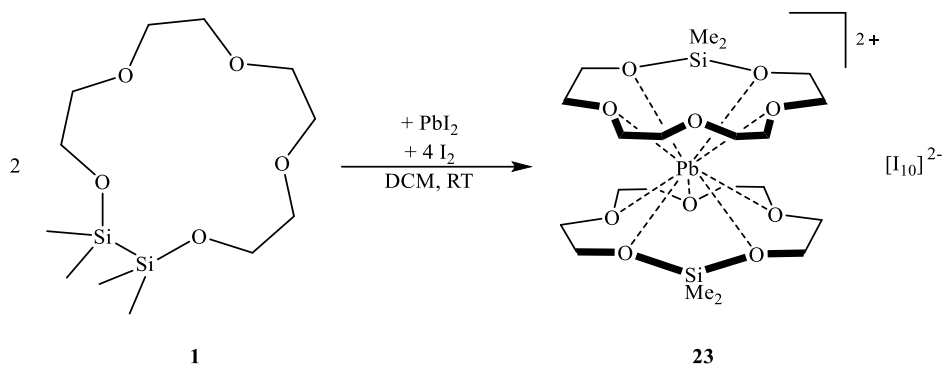
Aufgrund der unterschiedlichen Anordnung in der Molekülstruktur im Kristall von **20** und **22** wurden quantenchemische Berechnungen für die beiden Kationen durchgeführt mit Hilfe des Programms *TURBOMOLE software suite* (NBO Version 6.0) unter Verwendung der Basissätze BP86/def2-TZVPPD.^[121–126] Vor allem die Form der Elektronendichte am Zinnatom war hierbei von Interesse, da gerade dieses einen großen Einfluss auf die räumliche Orientierung des Kronenethers in den Strukturen haben sollte.



Abbildung 28: Abbildung 29: Höchst besetzte Molekülorbitale mit Elektronendichte am niedervalentem Metall-Ion von **20** (HOMO-7, links) und **22** (HOMO-1, rechts) mit einem Orbitalgrenzwert von 0.045 a.u.

Für die am höchsten besetzten Molekülorbitale mit Elektronendichte am Zinnatom zeigt sich für Verbindung **20** (HOMO-7) und **22** (HOMO-1), ähnlich wie bei **15**, dass sich die Orbitale außerhalb der Ringebene des Liganden befinden. Durch den partiellen *p*-Charakter des freien Elektronenpaares kann die elektrostatische Wechselwirkung dieses Elektronenpaares mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome des Liganden merklich verringert werden, indem das Zinnatom die Ringebene des Liganden verlässt und leicht oberhalb dieser positioniert wird. Die Unterschiede in der Form der Elektronendichte am Zinnatom sind eher geringfügig. Dass das Bleiatom in Verbindung **21** ebenfalls außerhalb der Ringebene des Liganden liegt ist eher auf die nicht passende Größe des Atoms im Verhältnis zum Hohlraumdurchmesser zurückzuführen, da aufgrund der eher sphärischen Elektronendichte um das zentrale Atom das Verlassen der Ringebene des Liganden vermutlich nicht zu einer merklichen Verringerung der elektrostatischen Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome des Liganden führen würde. Der Effekt des inerten Elektronenpaares ist bei Zinn nicht so stark ausgeprägt wie bei Blei, weshalb die Elektronendichte um das Zinnion einen partiellen *p*-Charakter aufweist.

Da Sn^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen mit dem für ihren Ionenradius zu kleinen Polyether [15]Krone-5 Sandwich-Strukturen ausbilden, wurde untersucht ob sich diese auch mit den Disilakronenethern bilden. Dafür wurden SnCl_2 und PbBr_2 jeweils mit einem Überschuss von Disila[15]Krone-5 (**1**) umgesetzt. Mit SnCl_2 wurde so erneut $[\text{Cl}_2\text{Sn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**18**) isoliert. Da es mit PbBr_2 zu keiner Reaktion kam, wurde in einem weiteren Versuch das in DCM löslichere PbI_2 eingesetzt. Auch hier wurde keine Komplexbildung mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. Werden jedoch zwei Äquivalente Iod hinzugeben um *in situ* $\text{Pb}(\text{I}_3)_2$ zu bilden, kann der Sandwich-Komplex $[\text{Pb}(1\text{-sila}[14]\text{Krone-5})_2][\text{I}_{10}]$ (**23**) mit einer Ausbeute von 42% als brauner Feststoff erhalten werden.



Schema 20: Synthese von $[\text{Pb}(\text{1-sila[14]Krone-5})_2][\text{I}_{10}]$ (**23**).

Wie bereits der der Reaktion von MnI_2 mit I_2 und den meisten hybriden Kronenethern (s. Abschnitt 3.2.2) beobachtet wurde, kommt es auch in **23** zur Spaltung der Si-Si Bindung, sodass nur noch eine Monosilaneinheit in der Verbindung zu finden ist. Im Gegensatz zu den Mn-Komplexen sind in **23** keine I_3^- -Anionen zu finden, sondern ein I_{10}^{2-} -Anion. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **23** ist die SiMe_2 -Einheit als Singulett bei -19.0 ppm zu sehen, welches im Bereich für Monosilan-Einheiten liegt.^[111] Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Kühlen auf -32 °C führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von braunen Nadeln, welche mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden.

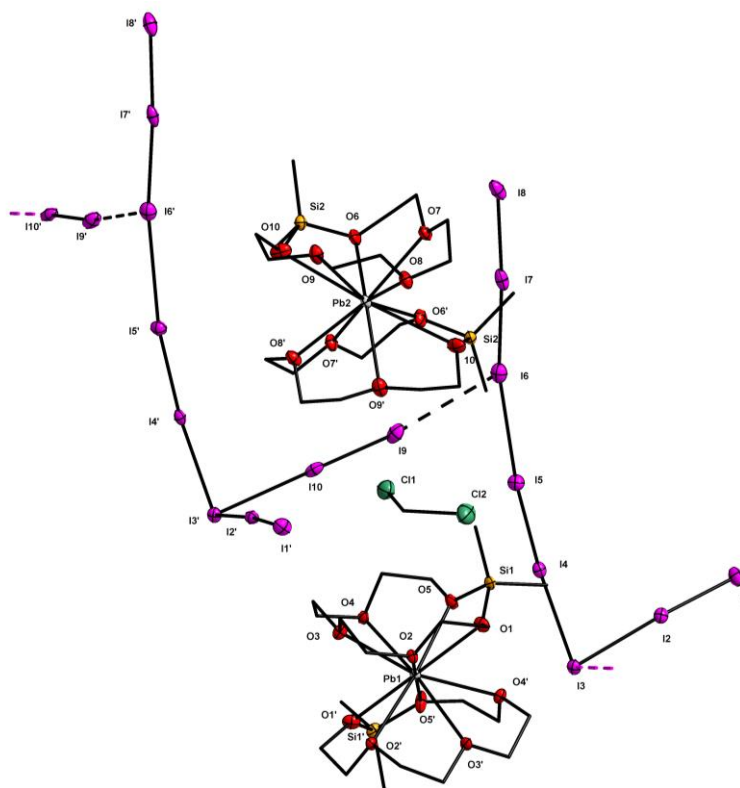


Abbildung 30: Struktur von **23**·DCM im Kristall mit zwei vollständigen Kationen und Anionen. (I-I-Bindungslängen, die größer als 360 pm sind, sind schwarz gestrichelt angegeben.)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **23**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Pb1-O1	269.5(3)	Si1-O1-C3	132.3(3)
Pb1-O2	275.2(3)	C4-O2-C5	113.1(3)
Pb1-O3	275.8(3)	C6-O3-C7	110.7(3)
Pb1-O4	280.6(3)	C8-O4-C9	112.5(3)
Pb1-O5	261.7(3)	C10-O5-Si1	129.9(2)
Pb2-O6	259.1(3)	Si2-O6-C13	127.7(2)
Pb2-O7	266.8(3)	C14-O7-C15	110.9(3)
Pb2-O8	273.9(3)	C16-O8-C17	112.6(3)
Pb2-O9	279.5(3)	C18-O9-C19	113.8(3)
Pb2-O10	297.7(4)	C20-O10-Si2	127.5(3)

Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle sowie einem DCM-Molekül. Da die SiMe_2 -Einheiten einen höheren sterischen Anspruch als die CH_2 -Brücken besitzen, liegen die SiMe_2 -Einheiten der Liganden in den Kationen nicht übereinander, sondern sind um ca. 90° zueinander verdreht. Iod-Polyanionen, wie das I_{10} -Anion in **23**, sind bereits bekannt.^[132] Die Polyiodide entstehen meist aus Triiodid- oder Iodid-Anionen, die an I_2 -Moleküle koordinieren.^[132] Dieses I_{10} -Anion besteht aus einem I_7 -Anion und einem I_3 -Anion. Das I_7 -Anion wiederum ist aus einem als einem V-förmigen I_5 -Anion aufgebaut, welches wie in $[\text{Cd}([12]\text{Krone-4})_2]\text{I}_{10}$ ^[133] als $[(\text{I})\cdot\text{I}_2]_2$ -Anion beschrieben werden kann und dieses bindet an ein I_2 -Molekül. An dieses I_2 -Molekül bindet ebenfalls das I_3 -Anion des I_{10} -Anions. Die I-I-Bindungslängen zwischen den I_2 -Molekülen und den verschiedenen Iodiden liegen dabei immer über 313 pm. Außerdem ist das I_{10} -Anion mit weiteren I_{10} -Anionen in **23** verbrückt, sodass sich schraubenartige Ketten ausbilden. Die $\text{Pb-O}_{\text{Si/C}}$ -Bindungslängen (259.1(3) pm - 269.5(3) pm) in **23** sind, bis auf die Pb2-O10 -Bindungslänge (297.7(4) pm), die kürzeren Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und dem Metallion der Liganden im Vergleich zu denen der vollständig kohlenstoffsubstituieren Sauerstoffatome (266.8(3) pm - 280.6(3) pm). Damit sind die Pb-O -Bindungslängen von **23** deutlich länger als in **21** ($\text{Pb-O}_{\text{Si/C}}$: 254(1) pm, 248.8(9) pm; $\text{Pb-O}_{\text{C/C}}$: 253.0(9) pm - 257.1(9) pm), was auf die unterschiedliche Struktur der beiden Komplexe zurückzuführen ist. Die $\text{Pb-O}_{\text{C/C}}$ -Bindungslängen von **23** sind hingegen ähnlich zu denen in $[\text{Pb}([15]\text{Krone-5})_2][\text{SbCl}_6]_2$ (261(3) pm - 287(3) pm)^[130], bei dieser Verbindung handelt es sich ebenfalls um einen Sandwich-Komplex. Die C-O-C-Bindungswinkel von **23** ($110.7(3)^\circ$ - $113.8(3)^\circ$) sind analog zu **21**, während die Si-O-C-Bindungswinkel von **23** ($127.5(3)^\circ$ - $132.3(3)^\circ$) aufgeweiteter sind als in **21**. Dies ist auf das Fehlen der Si_2Me_4 -Einheit

von **23** zurückzuführen. Die Homogenität der Verbindung konnte durch eine Elementaranalyse verifiziert werden.

Mit den Disilakronenethern bilden die höheren Homologen des Siliziums bereitwillig Komplexe, was sich allerdings nicht auf die Tetrasilakronenether übertragen lässt. Bei den Umsetzungen von 1,2,4,5-Tetrasil[12]Krone-4 (**6**) sowie 1,2,4,5-Tetrasil-benzo[15]Krone-5 (**9**) *in situ* mit GeCl_2 ·Dioxan, SnCl_2 bzw. PbBr_2 und Me_3SiOTf wurde ausschließlich die Zersetzung der Liganden zum Glykol und $(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2$ beobachtet. Anschließend wurde das entsprechende Gruppe 14-Triflat $\text{E}^{14}(\text{OTf})_2$ in einem ersten Schritt dargestellt und daraufhin direkt mit 1,2,4,5-Tetrasil-benzo[15]Krone-5 (**9**) umgesetzt wurde. Dabei konnte mit $\text{E}^{14} = \text{Ge}$ eine Benzoglykol-Verbindung mit einem Ge-O-Vierring als zentrales Strukturmotiv, Abbildung 31 links, erhalten werden. Mit $\text{E}^{14} = \text{Pb}$ hingegen wurde eine durch Glykol stabilisierte Pb^{2+} -Verbindung dargestellt, Abbildung 31 rechts. In beiden Verbindungen ist im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Zersetzungsprodukt $(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2$ bei 3.4 ppm als Singulett zu sehen. Diese Reaktionen zeigen, dass die Tetrasilakronenether im Vergleich zu den Disilakronenethern wesentlich empfindlicher gegenüber geringen Spuren von Säuren wie Me_3SiOTf oder HOTf sind.

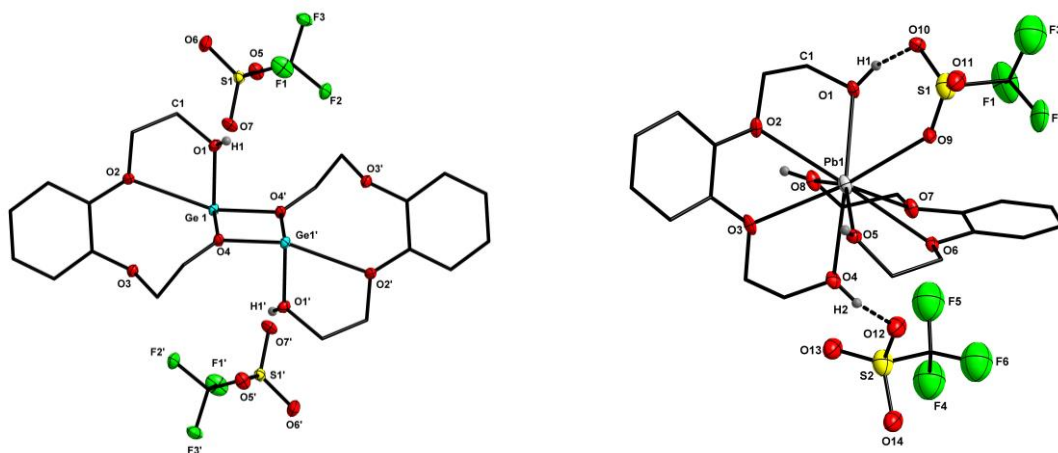
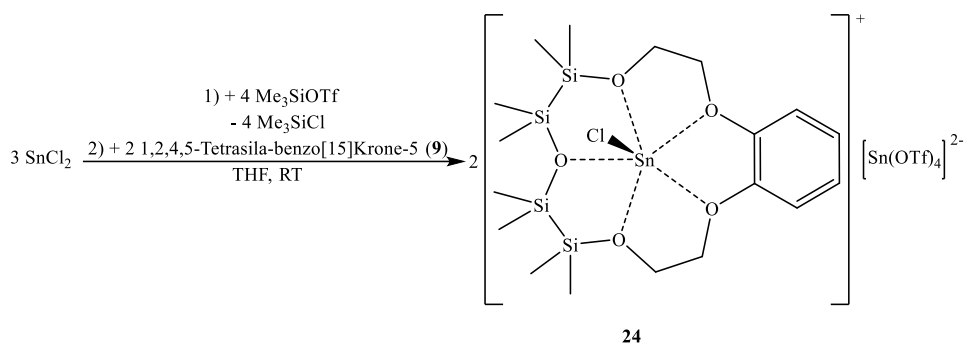


Abbildung 31: Molekülstrukturen von $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{Ge}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ (links) und $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_{14}\text{PbS}_2$ (rechts) im Kristall.

Für $\text{E}^{14} = \text{Sn}$ wurde erfolgreich eine Koordinationsverbindung mit 1,2,4,5-Tetrasil-benzo[15]Krone-5 (**9**) dargestellt, in dem in einem ersten Schritt *in situ* Me_3SiOTf mit SnCl_2 umgesetzt und in einem zweiten Schritt der Ligand **9** hinzugegeben wurde. Dabei wurde $[\text{SnCl}(1,2,4,5\text{-Tetrasil-benzo[15]Krone-5})]_2[\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ (**24**) als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 40% isoliert.



Schema 21: Synthese von $[\text{SnCl}(\text{1,2,4,5-Tetrasilabenz[15]Krone-5})_2][\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ (**24**).

In Verbindung **24** wurde das Edukt SnCl_2 nicht vollständig zum $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ umgesetzt, stattdessen kam es zu Entstehung eines neuartigen Triflat-Anions $[\text{Sn}(\text{OTf})_4]^{2-}$ und zwei Monochloro-Kationen SnCl^+ . Letztere sind dabei von jeweils einem Liganden **9** koordiniert. Dass das Siloxansauerstoffatom von **24** tatsächlich eine koordinative Bindung zum Sn^{2+} aufbaut, wurde mittels $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt. So wird für die Siliziumatome, welche sich benachbart zum Siloxansauerstoffatom befinden, ein Singulett bei 11.9 ppm beobachtet. Die weiteren Siliziumatome zeigen im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 24.2 ppm, womit dieses Signal für eine stärkere Bindung zum Metallion spricht und zudem 4 ppm weiter tieffeldverschoben ist, als das vergleichbare Signal von $[\text{TfOSn}(\text{1,2-disila[15]Krone-5})][\text{OTf}]$ (**20**) mit 20.9 ppm. Im Vergleich zum freien Liganden sind beide Signale der Siliziumatome von **24** tieffeldverschoben (**9**: 3.8 ppm, 12.7 ppm)^[98], sodass von einer guten Koordination an das Metallion zu sprechen ist. Das $[\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ -Anion zeigt ein Singulett-Signal bei -78.6 ppm im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und ist somit bei derselben chemischen Verschiebung wie die Triflat-Anionen von **19-22** zu finden (-78.6 ppm). Damit ist für all diese Verbindungen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Unterschied in der chemischen Verschiebung zum freien Triflat-Anion zu sehen, weshalb die chemische Verschiebung der Si_2Me_4 -Einheiten im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine zuverlässigere Aussagekraft über eine erfolgte Koordination gibt. Ein Signal für die beiden Zinnatome konnte in einem Bereich von +1000 ppm bis -2000 ppm im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Auch nach erneuter Darstellung von **24** und mehrmaliger Durchführung des NMR-Experiments konnte kein Signal im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden werden. Das Lösen von **24** in DCM und anschließendes Lagern bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Blöcken. Diese konnten mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden.

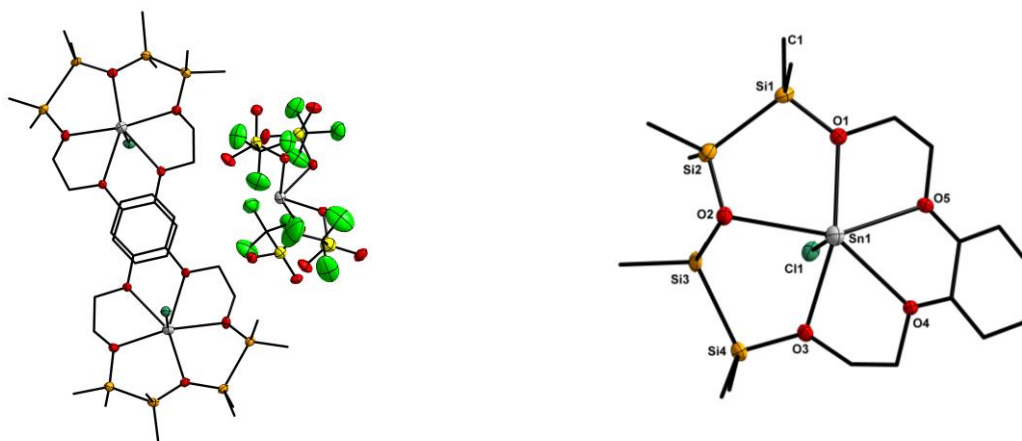


Abbildung 32: Molekülstruktur von **24** im Kristall (links) und ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit nur einem Kation von **24** (rechts).

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **24**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	234.1(2)	Si1-O1-C18	121.0(3)
Si3-Si4	234.0(4)	Si2-O2-Si3	131.2(3)
Sn1-O1	253.9(4)	Si4-O3-C9	124.7(3)
Sn1-O2	272.8(5)	C10-O4-C11	117.3(4)
Sn1-O3	247.8(4)	C16-O5-C17	117.6(4)
Sn1-O4	250.6(4)	C1-Si1-Si2-C3	32.6(4)
Sn1-O5	248.6(5)	C5-Si3-Si4-C7	12.6(6)
Sn1-Cl1	242.3(4)		

Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Zinnatom des $[\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ -Anions, welches meines Wissens in **24** zum ersten Mal beobachtet wurde, ist von je einem Sauerstoffatom der vier Triflat-Gruppen gebunden und weist so eine Koordinationszahl von vier auf. Hingegen wird das Zinnatom eines $[\text{SnCl}(1,2,4,5\text{-Tetrasilabenz}[15]\text{krone-5})]$ -Kations von allen Sauerstoffatomen des Liganden sowie einem Chlorid-Ion koordiniert, was zu einer Koordinationszahl von sechs führt. Zwei dieser Kationen interagieren über π - π -Wechselwirkung miteinander (s. Abbildung 32 links), wobei die Distanz zwischen den Phenyl-Gruppen bei ungefähr 334.5 pm liegt. Das $[\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ -Anion weist eine wippenartige Struktur auf, wobei diese durch das freie Elektronenpaar am Zinnatom stark verzerrt ist, denn der O-Sn-O-Bindungswinkel der axialen Sauerstoffatome liegt bei $152.3(2)^\circ$ und der der äquatorialen Sauerstoffatome bei $81.2(2)^\circ$. Innerhalb eines Kations liegt das Sn^{2+} -Ion in der durch die Sauerstoffatome des Liganden aufgebauten Ringebene. Während die Methylgruppen an den Si3- und Si4-Atomen mit einem C5-Si3-Si4-C7-Torsionswinkel von $12.6(6)^\circ$ eine fast ekliptische Anordnung aufweisen, liegt

der C1-Si1-Si2-C3-Torsionwinkel mit $32.6(4)^\circ$ zwischen dem einer ekliptischen bzw. gestaffelten Anordnung. Die längste Bindungslänge eines Sauerstoffatoms zum Sn1-Atom des [SnCl(1,2,4,5-Tetrasilabenzotrisila-15-krone-5)]-Kations von **24** ist die des Siloxansauerstoffatoms O2 mit $272.8(5)$ pm und somit koordiniert dieses Sauerstoffatom am schwächsten an das Zinnion im Vergleich zu den restlichen Sauerstoffatomen der Verbindung **24**. Ein Vergleich dieser Bindungslänge mit der Literatur erweist sich als schwierig, da **24**, meines Wissens nach, die erste Verbindung mit einer Siloxaneinheit ist, die an ein Zinn- oder auch *p*-Block-Ion im Allgemeinen bindet. Die Sn1-O-Bindungslängen der Sauerstoffatome mit benachbartem Siliziumatom von **24** ($247.8(4)$ pm, $253.9(4)$ pm) sind in einem ähnlichen Bereich wie die rein kohlenstoffsubstituierten Sauerstoffatome ($248.6(5)$ pm, $250.6(4)$ pm), sodass die verschiedenen substituierten Sauerstoffatome gleichwertig an das Metallion koordinieren. Im Vergleich mit **20** ($236.2(3)$ pm) sind die Sn1-O_{Si/C}-Bindungslängen von **24** jedoch länger, was durch die Einführung einer weiteren Si₂Me₄-Einheit und der damit einhergehenden Vergrößerung des Hohlraumdurchmessers des Liganden (vgl. 1,2-Disila[15]Krone-5 vs. 1,2,4,5-Tetrasilabenzotrisila-15-Krone-5) erklärt werden kann. Die Sn1-O_{C/C}-Bindungslängen von **24** sind im Vergleich mit [SnCl([18]Krone-6)[SnCl₃] ($259.2(6)$ pm - $288.3(7)$ pm)^[134] kürzer, dies kann ebenfalls mit der verschiedenen Größe der jeweiligen Liganden erklärt werden. Hingegen ist der Abstand zwischen dem Sn1- und dem Cl1-Atom von **24** mit $242.3(4)$ pm ähnlich zu dem von [SnCl([18]Krone-6)[SnCl₃] mit $242.8(2)$ pm^[134]. Die Si-O-C-Bindungswinkel ($121.0(3)^\circ$, $124.7(3)^\circ$) sowie die C-O-C-Bindungswinkel von **24** ($117.3(4)^\circ$, $117.6(4)^\circ$) sind etwas größer als in **20** (Si-O-C: $119.5(2)^\circ$; C-O-C: $114.3(3)^\circ$, $115.8(4)^\circ$). Der Winkel um das Siloxansauerstoffatom von **24** ($131.2(3)^\circ$) ist kleiner als in [AgD₆][Al(OR_F)₄] (152.9° ; D = Me₂SiO, R_F = C(CF₃)₃)^[81], jedoch etwas größer als in [M(1,2,4,5-Tetrasilabenzotrisila-15-Krone-5)I₂] (M = Ca: $125.9(1)^\circ$; M = Sr: $129.9(1)^\circ$)^[98]. Nichtsdestotrotz ist der Si-O-Si-Bindungswinkel von **24** im berechneten Bereich für ein basisches Siloxansauerstoffatom um eine Koordination vorherzusagen.^[71,76–78] Die C-H-Streckschwingungen sind im IR-Spektrum von **24** bei 2951 cm^{-1} und 2865 cm^{-1} zu beobachten.

Um die Form der Elektronendichte am Metallatom von Verbindung **24** mit der von **20** und **22** zu vergleichen wurden DFT Rechnungen für **24** durchgeführt mit Hilfe des Programms *TURBOMOLE software suite* (NBO Version 6.0) unter Verwendung der Basissätze BP86/def2-TZVPPD und nach höchst besetzten Molekülorbitalen mit Elektronendichte am Zinnatom gesucht.^[121–126]

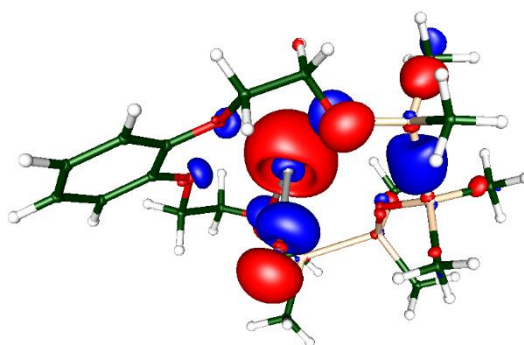


Abbildung 33: Höchst besetztes Molekülorbital mit Elektronendichte am niedervalentem Metall-Ion von **24** (HOMO-4) mit einem Orbitalgrenzwert von 0.045 a.u.

Das HOMO-4 von **24** zeigt, dass die Elektronendichte am Metallion gegenüber des Chloridliganden liegt und zudem außerhalb der Ringebeine des Liganden, wobei sie nicht sphärisch um das Zinnion positioniert ist. Form und Position dieser Elektronendichte ist damit sehr ähnlich zu der von Verbindung **20** und **22** und weist im Vergleich zur Thalliumverbindung **16** einen partiellen *p*-Charakter auf. Dass das Zinnion von **24** im Gegensatz zu **20** trotz eines vergleichbaren Liganden innerhalb der Ringebeine des hybriden Kronenethers liegt, ist auf den Chloridliganden am Zinnion von **24** zurückzuführen. Dessen Elektronendichte wechselwirkt ebenfalls mit der Elektronendichte der Sauerstoffatome des Liganden, was zu einer elektrostatischen Repulsion führt, infolge welcher das Zinnion in die Ringebeine positioniert wird. Dennoch zeigt sich für alle vorgestellten zinnhaltigen Komplexe, dass die nicht-bindenden Elektronenpaare der niedervalenten Zinnionen eine sehr ähnliche Form besitzen.

Wie die *in situ* Umsetzungen der Tetrasilakronenether mit Me_3SiOTf und Ge^{2+} , Sn^{2+} oder Pb^{2+} zeigen, führen geringe Spuren an Säure bereits zur Zersetzung des Liganden, wobei meist $(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2$ entsteht. In einer Umsetzung von [15]Krone-5 mit einem Überschuss von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ konnten *Rupar et al.* $[\text{GeCl}([\text{15}]\text{Krone-5})][\text{GeCl}_3]$ erhalten, ohne Einsatz einer Säure wie Me_3SiOTf oder HOTf .^[127] Nach dieser Vorschrift wurden 1,2,4,5-Tetrasilabenzotetraakis[15]Krone-5 (**9**) mit zwei Äquivalenten $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ zur Reaktion gebracht. Eine Aufarbeitung zeigte jedoch, dass es erneut zu Zersetzung des Liganden kam. So wurde eine Cokristallisation von Glykol und GeCl_2 beobachtet und die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{Ge}_2\text{O}_8$ erhalten.

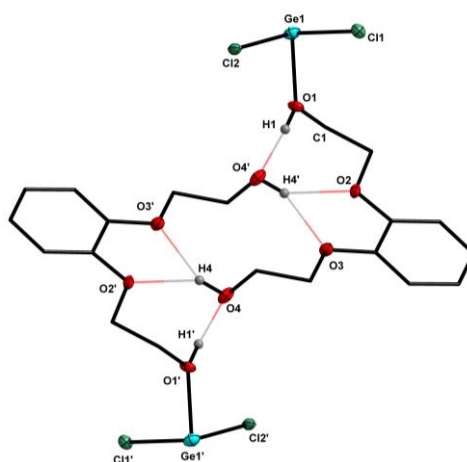
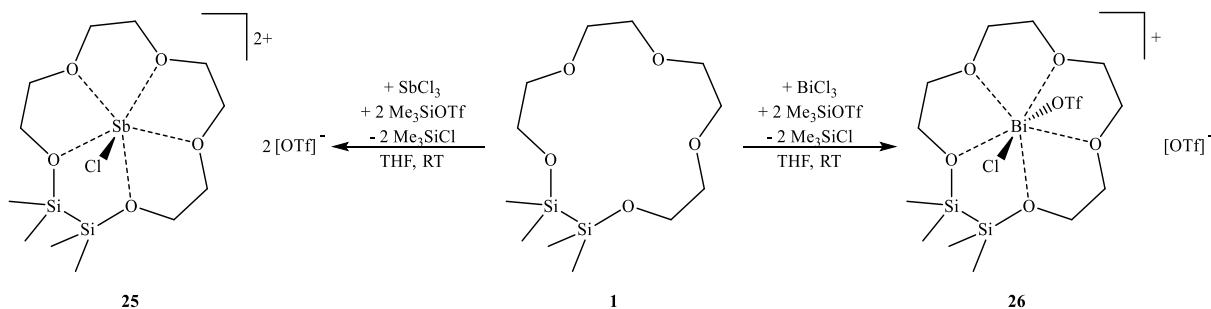


Abbildung 34: Molekülstruktur von $C_{10}H_{28}Cl_4Ge_2O_8$ im Kristall.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Tetrasilakronenether nicht nur gegenüber Säuren zur Zersetzung neigen, sondern im Allgemeinen sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse sind. Daher ist es schwierig eine allgemeingültige Synthesevorschrift für eine mögliche Koordination mit den höheren Homologen von Silizium, oder auch Ga^+ , In^+ bzw. Tl^+ (s. Abschnitt 3.3.2), zu erstellen.

3.3.4 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 15 Verbindungen

Während eine direkte Umsetzung von Disila[15]Krone-5 (**1**) mit den Gruppe 15 Chloriden $AsCl_3$, $SbCl_3$ und $BiCl_3$ zu keiner Reaktion führte, wurden, wie für **19-21**, *in situ* die jeweiligen Chloride mit Me_3SiOTf und dem Liganden umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass mit $AsCl_3$ ebenfalls keine Reaktion beobachtet wird. Dies liegt möglicherweise an dem, im Vergleich zu Antimon und Bismut, geringeren metallischem Charakter von Arsen.^[18] Mit $SbCl_3$ bzw. $BiCl_3$ hingegen wurden $[ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf]_2$ (**25**, 75% Ausbeute) respektive $[ClBi(1,2-disila[15]Krone-5)OTf][OTf]$ (**26**, 88% Ausbeute) als farblose Feststoffe isoliert.



Schema 22: Synthese von $[ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf]_2$ (**25**) und $[ClBi(1,2-disila[15]Krone-5)OTf][OTf]$ (**26**).

Bei beiden Verbindungen kam es nicht zur vollständigen Substitution der Chloride an den Metallatomen, stattdessen wurden nur zwei Halogenide durch Triflat-Anionen substituiert. Die Verbindungen **25** und **26** sind, wie viele Antimon- und Bismut-Verbindungen, sehr lichtempfindlich, was die Charakterisierung dieser erschwerte. Dennoch wurden **25** und **26** NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei ist im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 16.9 ppm (**25**) bzw. 19.6 ppm (**26**) zu sehen. Somit sind diese Signale im Vergleich zum freien Liganden (**1** = 11.0 ppm)^[94] tieffeldverschoben, was für einen komplexierten Liganden spricht. Das Signal der Triflat-Anionen von **25** und **26** sind im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -78.7 ppm zu beobachten. Kristalle für eine Untersuchung mittels Einkristallstrukturanalyse wurden durch Lösen von **25** bzw. **26** in DCM und anschließendes Überschichten mit *n*-Pentan bei RT in Form von farblosen Nadeln nach einem Tag erhalten.

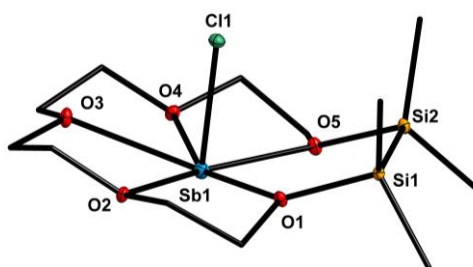


Abbildung 35: Das Kation von **25** im Kristall.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **25**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si1-Si2	234.55(9)	Si1-O1-C5	120.4(2)
Sb1-O1	222.4(2)	C6-O2-C7	112.9(2)
Sb1-O2	236.3(2)	C8-O3-C9	116.3(2)
Sb1-O3	249.2(2)	C10-O4-C11	114.4(2)
Sb1-O4	242.3(2)	C12-O5-Si2	119.2(2)
Sb1-O5	225.4(2)	C1-Si1-Si2-C4	3.7(2)
Sb1-Cl1	237.08(6)		

Verbindung **25** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Metallion liegt innerhalb der Ringebene des Liganden, dabei wird das Sb^{3+} -Ion von allen Sauerstoffatomen des hybriden Kronenethers sowie einem Chlorid-Ion koordiniert, was einer Koordinationszahl von sechs entspricht. Wie in den meisten Komplexen mit Disila[15]Krone-5 (**1**) sind die Methylgruppen an den Siliziumatomen von **25** annähernd ekliptisch angeordnet (C1-Si1-Si2-C4-Torsionswinkel = $3.7(2)^\circ$). Die Abstände zwischen dem Sb-Atom und den Sauerstoffatomen mit benachbartem

Siliziumatom sind mit 222.4(2) pm und 225.4(2) pm wesentlich kürzer als die restlichen Abstände des Metallions zu Sauerstoffatomen von **25** (236.3(2) pm - 249.2(2) pm). Mit dem organischen Kronenether [15]Krone-5 bildet SbCl_3 Halbsandwich-Komplexe wie z.B. $[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{15}]\text{Krone-5})]$ aus, aber auch mit [18]Krone-6 wie z.B. $[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{18}]\text{Krone-6})]$.^[135,136] Verglichen mit den beiden oben genannten Verbindungen sind die Sb1-O_{C/C}-Bindungslängen von **25** merklich kürzer ($[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{15}]\text{Krone-5})]$: Sb1-O_{C/C} = 278.7(5) pm - 299.7(4) pm; $[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{18}]\text{Krone-6})]$: Sb1-O_{C/C} = 298.9(10) pm - 329.0(12) pm)^[135,136], was auf die Position des Sb-Atoms innerhalb des Liganden zurückzuführen ist. Die Sb1-Cl1-Bindungslänge von **25** mit 237.08(6) pm ist hingegen ähnlich zu denen von ($[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{15}]\text{Krone-5})]$ (Sb1-Cl = 240.5(1) pm - 243.3(1) pm)^[135] und $[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{18}]\text{Krone-6})]$ (Sb1-Cl = 236.1(3) pm - 239.1(2) pm)^[136]. Sowohl die Si-O-C- (119.2(2)°, 120.4(2)°) als auch die C-O-C-Bindungswinkel (112.9(2)° - 116.3(2)°) von **25** verhalten sich so wie in **19-21**. Die C-O-C-Bindungswinkel von **25** gleichen sich zudem mit denen von ($[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{15}]\text{Krone-5})]$ (C-O-C = 111.9(4)° - 114.1(4) pm)^[135] und $[\text{Cl}_3\text{Sb}([\text{18}]\text{Krone-6})]$ (C-O-C = 110.5(12) - 115.0(13) pm)^[136].

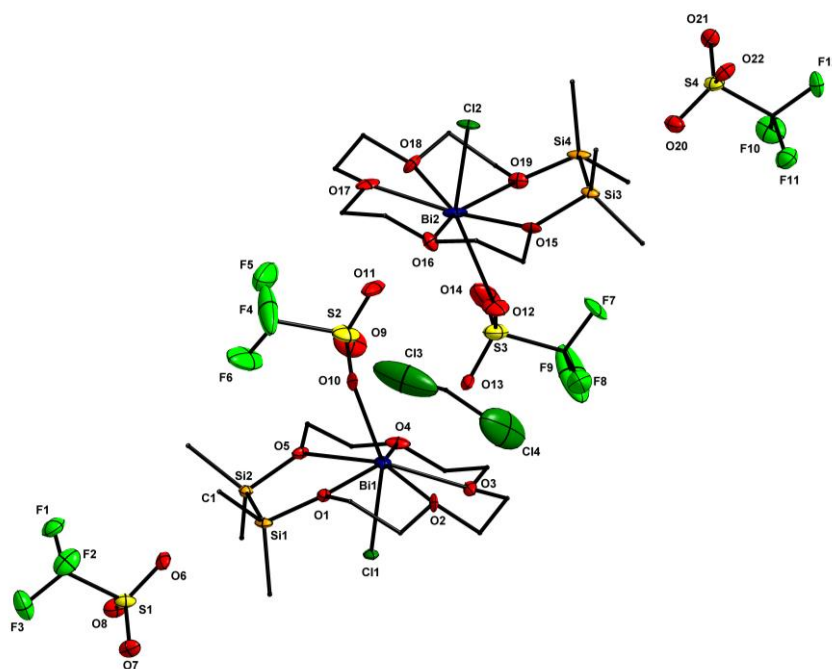


Abbildung 36: Molekülstruktur von **26**·DCM im Kristall.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **26**·DCM.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel / Torsionswinkel /°	
Si3-Si4	234.8(8)	Si3-O15-C20	120(2)
Bi2-O15	234(2)	C21-O16-C22	113(2)
Bi2-O16	245(2)	C23-O17-C24	116(2)
Bi2-O17	242(2)	C25-O18-C26	115(2)
Bi2-O18	243(2)	C27-O19-Si2	120(2)
Bi2-O19	236(2)	O12-Bi2-Cl2	148.4(5)
Bi2-O12	270(3)	C18-Si3-Si4-C16	3(2)
Bi2-Cl2	248.9(6)		

Aufgrund der hohen Lichtempfindlichkeit und allgemeinen Zersetzungstendenz von Verbindung **26** konnte, auch nach mehrmaliger Synthese, kein Kristall mit ausreichender Güte mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden, sodass die Lösung der Datensätze keine zufriedenstellenden Gütefaktoren aufweisen. Eine Diskussion ist daher nur unter Vorbehalt und ein Vergleich mit der Literatur nicht zielführend. Verbindung **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Gegensatz zu **25** koordiniert eines der Triflat-Anionen an das Metallion von **26**, sodass dies mit dem Chlorid-Ion und den Sauerstoffatomen des hybriden Kronenethers zu einer Koordinationszahl von sieben am Bismutatatom führt. Dabei ist der Bindungswinkel zwischen dem Triflat-Anion, dem Bismutatatom und dem Chlorid-Ion nicht linear ($O12-Bi2-Cl2 = 148.4(5)^\circ$). Das Metallatom von **26** liegt in der Ringebene, die durch den Liganden aufgebaut wurde. Die Methylgruppen der Si_2Me_4 -Einheit zeigen eine ekliptische Anordnung ($C18-Si3-Si4-C16$ -Torsionswinkel = $3(2)^\circ$). Die $Bi2-O_{Si/C}$ -Bindungslängen (234(2) pm, 236(2) pm) sind im Vergleich zu den $Bi2-O_{C/C}$ -Bindungslängen (242(2) pm - 245(2) pm) kürzer. Somit koordinieren die $O_{Si/C}$ -Atome in **25** und **26** nicht schlechter als die $O_{C/C}$ -Atome an das jeweilige Metallion. Der längste Abstand zwischen einem Sauerstoffatom und dem Bi2-Atom ist jedoch der zum koordinierenden Triflat-Anion (270(3) pm). Die $Si-O-C$ - ($120(2)^\circ - 120(2)^\circ$) und $C-O-C$ -Bindungswinkel ($113(2)^\circ - 116(2)^\circ$) von **26** verhalten sich wie erwartet.

In den IR-Spektren von **25** und **26** sind die C-H-Streckschwingungen bei 2957 cm^{-1} und 2888 cm^{-1} respektive 2953 cm^{-1} und 2889 cm^{-1} zu beobachten. Eine Elementaranalyse konnte die Homogenität der beiden Verbindungen bestätigen.

Da die Darstellung von $[ClBi(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})OTf][OTf]$ (**26**) bereits mit einigen Schwierigkeiten aufgrund der Lichtempfindlichkeit der Substanz verbunden war, wurden für erste Untersuchungen mit Tetrasilakronenethern nur antimonhaltige Edukte verwendet. So

wurde in einem ersten Schritt *in situ* SbCl₃ mit Me₃SiOTf umgesetzt. Nach langem Trocknen am Feinvakuum wurde anschließend 1,2,4,5-Tetrasilabenz[15]Krone-5 (**9**) hinzugegeben. Bei dieser Reaktion kam es allerdings zur Zersetzung des hybriden Kronenethers zum Glykol, welches anschließend eine Koordination mit SbCl₂OTf bildete: C₁₁H₁₄Cl₂F₃O₇SSb.

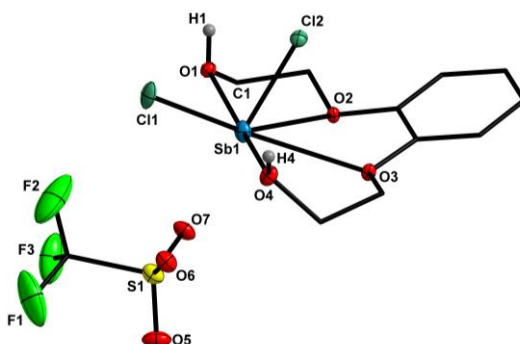


Abbildung 37: Molekülstruktur von C₁₁H₁₄Cl₂F₃O₇SSb im Kristall.

Um auszuschließen, dass die Zersetzung des Liganden mit der *in situ* Reaktion von Me₃SiOTf zusammenhängt, wurde Sb(OTf)₃ nach Vorschrift von *Medina-Ramos et al.* dargestellt.^[137] Die daraufhin folgende Umsetzung von Sb(OTf)₃ mit 1,2,4,5-Tetrasilabenz[15]Krone-5 (**9**) führte jedoch ebenfalls nur zur Zersetzung des siliziumbasierten Kronenethers, einhergehend mit der Bildung von (Si₂Me₄O)₂. Letzteres konnte durch ein Singulett bei 3.6 ppm im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

3.3.5 Zusammenfassung des Kapitels

Mit Disila[15]Krone-5 (**1**) lassen sich viele Metallionen des *p*-Blocks koordinieren. Eine gute Koordination der hybriden Kronenether an die Metallionen wurde u.a. durch einen deutlichen Tieffeldshit im ²⁹Si(¹H)-NMR-Spektrum im Vergleich zu dem jeweiligen freien Liganden beobachtet. Die Strukturen der erhaltenen Komplexe weisen in manchen Fällen, wie z.B. für [Cl₃InIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl] (**13**), große Ähnlichkeiten zu den Verbindungen mit organischen Kronenethern auf. Mit höheren Homologen der Gruppe 13-15 kommt es allerdings auch zu anderen Komplexstrukturen im Vergleich mit den jeweiligen organischen Derivaten, so z.B. bei [TfOSn(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**20**). Werden die niedervalenten Salze der Gruppe 14 mit hybriden Kronenethern umgesetzt, deren Hohlraumdurchmesser zu groß oder zu klein für das jeweilige Metallion ist, bilden sich *Mismatch*-Verbindungen wie [(TfO)₂Sn(1,2-disila[18]Krone-6)] (**22**), aber auch ein erster Sandwich-Komplex [Pb(1-sila[14]Krone-5)₂][I₁₀] (**23**) mit siliziumhaltigen Kronenethern aus. Eine gezielte

Darstellung von Komplexverbindungen des *p*-Blocks mit Tetrasilakronenethern erwies sich als schwierig, da es meist zur Zersetzung des Liganden kam. Dabei entstanden vorwiegend $(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2$ und die entsprechenden Glykolverbindungen. Allerdings konnte mit $[\text{SnCl}(\text{1,2,4,5-Tetrasilabenzotetraakis(1,3-dioxol-2-ylidene)-5,9,13-triene-11,15-dione})_2][\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ (**24**) der, nach meinem Wissen, erste Komplex mit einer Siloxanbindung an ein *p*-Block Ion dargestellt und charakterisiert werden. Die kristallographischen Untersuchung der Komplexe mit *p*-Block Metallionen zeigten den Trend, dass die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen mit Sauerstoffatomen die von einer Si_2Me_4 -Einheit benachbart sind, im Vergleich zu jenen welche ein rein kohlenstoffsubstituierten Sauerstoffatom aufweisen, kürzer sind. Dies lässt darauf schließen, dass diese $\text{O}_{\text{Si/C}}$ -Atome eine ähnliche Koordinationsfähigkeit besitzen wie die $\text{O}_{\text{C/C}}$ -Atome.

3.4 Versuche zur Koordination von siliziumbasierten Kronenethern mit *f*-Block Verbindungen

In der Literatur sind nur wenige Verbindungen mit einer Koordination eines Siloxansauerstoffatoms zu einem *f*-Block Kation zu finden, so z.B. mit Uran, Thorium, Ytterbium und Samarium.^[138,139] Um dieses Feld zu erweitern, wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Kraus* Versuche zum Koordinationsverhalten von siliziumbasierten Kronenethern, Silanolen bzw. Glykolen gegenüber Uran(V)- und U(VI)-Halogeniden durchgeführt. Dabei stellte die Arbeitsgruppe *Kraus* die Uranverbindungen zur Verfügung und führte die, falls nötigen, Einkristallstrukturanalysen durch.

Da eine direkte Umsetzung von hybriden Kronenethern mit UBr_5 und UCl_6 nicht zielführend war, wurden für weitere Untersuchungen Ethylenglykol und $\text{HO-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-OH}$ ^[140] verwendet. Letzteres Disilanolsiloxan wurde gegenüber Verbindungen mit Si_2Me_4 -Einheiten bevorzugt, da diese in Anwesenheit von starken *Lewis*-Säuren meist zu einem Bindungsbruch der Si-Si-Bindung neigen. In ersten Versuchen wurde UBr_5 in DCM bzw. Chloroform gelöst und Ethylenglykol wurde in Anwesenheit der Hilfsbase NEt_3 hinzugetropft. Nach Filtration wurden die erhaltenen braunen Lösungen bei -32°C gekühlt. Nach drei Tagen konnten dabei für die Umsetzung in DCM Kristalle in Form von braunen Plättchen erhalten werden. Eine Einkristallstrukturanalyse dieser zeigte, dass es sich um die neuartige ammoniumhaltige Uran(IV)-Verbindung $[\text{HNEt}_3]_2[\text{UBr}_6]$ (**27**) handelte.

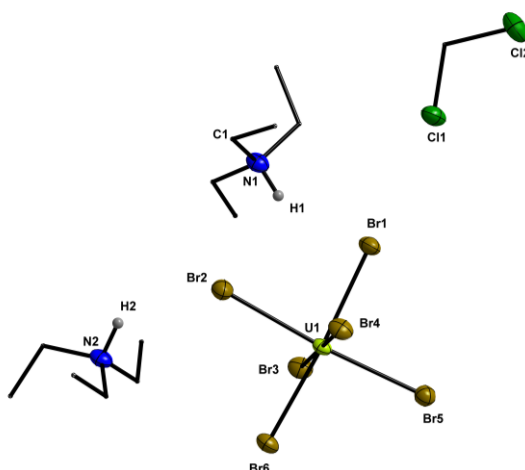


Abbildung 38: Molekülstruktur von **27**·DCM im Kristall.

Die Entstehung von **27** ist möglicherweise auf eine Reaktion von Ethylenglykol mit UBr_5 zurückzuführen, bei der HBr gebildet wird. Dieses wird durch die Hilfsbase NEt_3 abgefangen und das sich dabei ausbildende $[\text{HNEt}_3]\text{Br}$ könnte mit der Uranverbindung weiterreagieren.

Eine genaue Aufklärung des Reaktionsmechanismus der zur Bildung von **27** führt, erweist sich als schwierig, da verschiedene Oxidations- und Reduktionsprozesse beteiligt sind. Verbindung **27** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **27**·DCM.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
U1-Br1	278.27(7)	Br1-U1-Br6	175.9(1)
U1-Br2	278.24(9)	Br2-U1-Br5	175.6(1)
U1-Br3	276.05(7)	Br3-U1-Br4	177.7(1)
U1-Br4	276.43(7)	Br1-U1-Br2	86.6(1)
U1-Br5	276.26(8)	Br3-U1-Br1	90.4(1)
U1-Br6	275.52(7)	Br2-U1-Br6	89.5(1)
H1-N1	98(1)	C1-N1-H1	106.7
H2-N2	98(1)	C7-N2-H2	106.3
H1···Br1	259.62(9)		
H2···Br2	272.45(8)		

Das Uranatom in **27** ist von den Bromidionen oktaedrisch umgeben (KZ = 6). Was auch anhand der Bindungswinkel um das U1-Atom gesehen werden kann. So ist der Br-U1-Br-Bindungswinkel der gegenüberliegenden Bromidionen annähernd linear ($175.6(1)^\circ$ - $177.7(1)^\circ$), während der Br-U1-Br-Bindungswinkel zwischen den benachbarten Bromidionen um die 90° liegt ($86.6(1)^\circ$ - $90.4(1)^\circ$). Die U1-Br-Bindungslängen in **27** (275.52(7) pm - 278.24(9) pm) sind relativ ähnlich zueinander. Bei anderen Hexabromo-Uranat(IV)-Anionen wie in $[\text{Ph}_3\text{PCMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]_2[\text{UBr}_6]$ (U-Br: 275.0(5) pm – 280.3(5) pm; Br-U-Br: $88.1(2)^\circ$ - $91.1(2)^\circ$)^[141] sind die Bindungslängen und -winkel von **27** in einem entsprechenden Bereich. Die H-N-Bindungslängen im $[\text{HNEt}_3]$ -Kation von **27** sind mit 98(1) pm etwas länger als im selbigen Kation von $[\text{HNEt}_3]\text{Br}$ mit 91.0 pm.^[142] Die C-N-H-Bindungswinkel in **27** (106.3° , 106.7°) sind jedoch sehr ähnlich zu $[\text{HNEt}_3]\text{Br}$ (104.4°)^[142]. Die kürzesten Abstände der Kationen zum Anion in **27** liegen bei 259.62(9) pm bzw. 272.45(8) pm, womit diese kleiner sind als die Summe der *Van-der-Waals*-Radien von Wasserstoff und Brom (330 pm)^[18]. Verglichen mit $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[\text{UO}_2\text{Br}_4]$ in dem der kürzeste Abstand des Pyridiniumkations zum Anion 341.3(2) pm^[143] beträgt, sind die entsprechenden Abstände von **27** wesentlich kürzer, sodass von einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Anion ausgegangen werden kann.

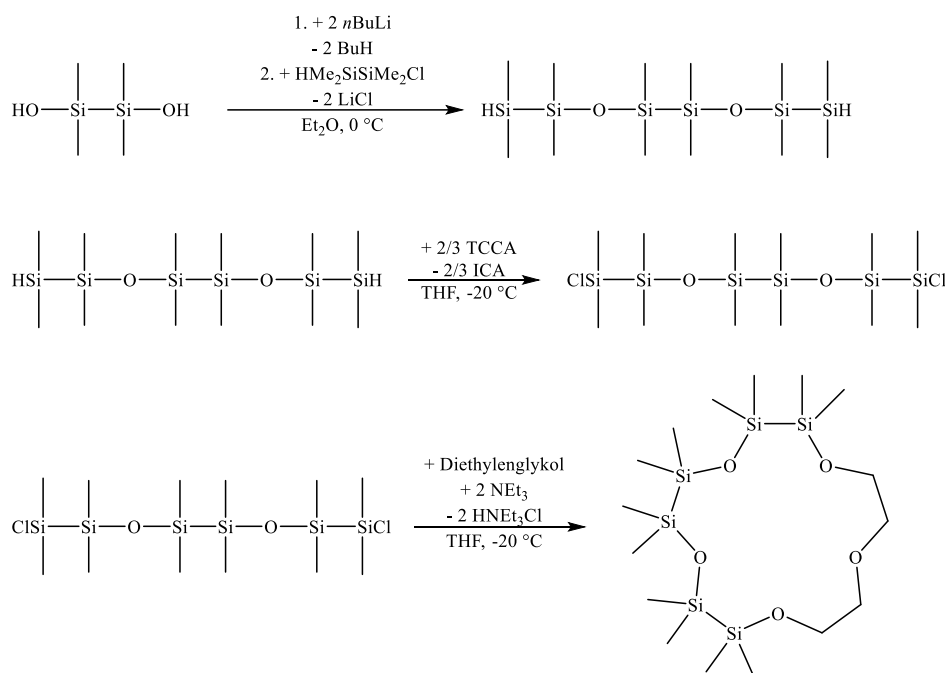
Dieses Ergebnis zeigte, dass möglicherweise eine Umsetzung unter Verwendung von NEt_3 als Hilfsbase nicht zielführend ist. Wird jedoch keine Hilfsbase eingesetzt und UBr_5 bzw. UCl_6

direkt mit Ethylenglykol oder HO-SiMe₂-O-SiMe₂-OH umgesetzt, kommt es zur Zersetzung der Uranverbindung. Dies ist auf die Bildung von HBr bzw. HCl zurückzuführen. In weiteren Reaktionen von HO-SiMe₂-O-SiMe₂-OH bzw. Ethylenglykol mit UCl₆ in Anwesenheit von NEt₃ wurden ebenfalls Kristalle erhalten. Kristallographische Untersuchungen dieser führten zum Nachweis von [HNEt₃]Cl. Die Bildung dieser Ammoniumverbindung deutet auf eine erfolgreiche Umsetzung zu U(O-SiMe₂-O-SiMe₂-O)₃ bzw. U(O-C₂H₄-O)₃ hin. Weitere Aufarbeitungen der Reaktionen und anschließende Untersuchungen führten jedoch bisher nicht zur Isolierung dieser Verbindungen. Um keine Hilfsbase einzusetzen, aber auch keine Säure während der Reaktion zu bilden, wurde HO-SiMe₂-O-SiMe₂-OH zuerst mit LiHMDS metalliert und anschließend mit UBr₅ umgesetzt. Dabei wurde ein gelb-brauner Feststoff erhalten, der sich nicht mehr in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln löste.

Aufgrund dieser Beobachtungen lässt sich darauf schließen, dass andere Reaktionsbedingungen, wie z.B. der Einsatz anderer Hilfsbasen, für eine erfolgreiche Reaktion nötig sind. So sind weitere Untersuchungen nötig, bevor eine Koordination von siloxanbasierten Kronenethern erfolgreich ist.

3.5 Darstellung eines neuartigen Silakronenethers

Mit den Disila- und Tetrasilakronenethern wie 1,2-Disila[15]Krone-5 (**1**) und 1,2,4,5-Tetrasil[12]Krone-4 (**6**) konnten hybride Kronenether mit einer bzw. zwei Si_2Me_4 -Einheiten dargestellt werden.^[94,97] Auf dem Weg zu einem vollständig disilanbasierten Kronenether ist somit die Einführung weiterer solcher Einheiten notwendig. Zu diesem Zweck sollte versucht werden einen Hexasilakronenether zu synthetisieren. Grundlegend für diese Synthese ist die Darstellung eines Hexasilaethers der Form $\text{H}-(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2-\text{Si}_2\text{Me}_4-\text{H}$ welcher im Anschluss erst mit TCCA (Trichlorisocyanursäure) chloriert und daraufhin mit einem Glykol in Gegenwart der Hilfsbase NEt_3 umgesetzt werden könnte. Um diesen Hexasilaether zu isolieren wurde das Disilanol $\text{HO}-\text{Si}_2\text{Me}_4-\text{OH}$ nach Vorschrift von *M. Prasse et al.* dargestellt.^[144] Dieses wurde anschließend *in situ* mit $n\text{BuLi}$ metalliert und mit dem, erstmals von *K. Reuter* dargestellten, asymmetrischem Disilan $\text{H}-\text{Si}_2\text{Me}_4-\text{Cl}$ ^[97] in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt.



Schema 23: Möglicher Syntheseweg zur Darstellung eines Hexasilakronenethers.

Eine NMR-Spektroskopische Untersuchung der ersten Stufe dieser Reaktion zeigte, dass diese unselektiv ablief. So sind im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mehrere Signale im Bereich von -3.0 ppm bis -39.6 ppm zu sehen.

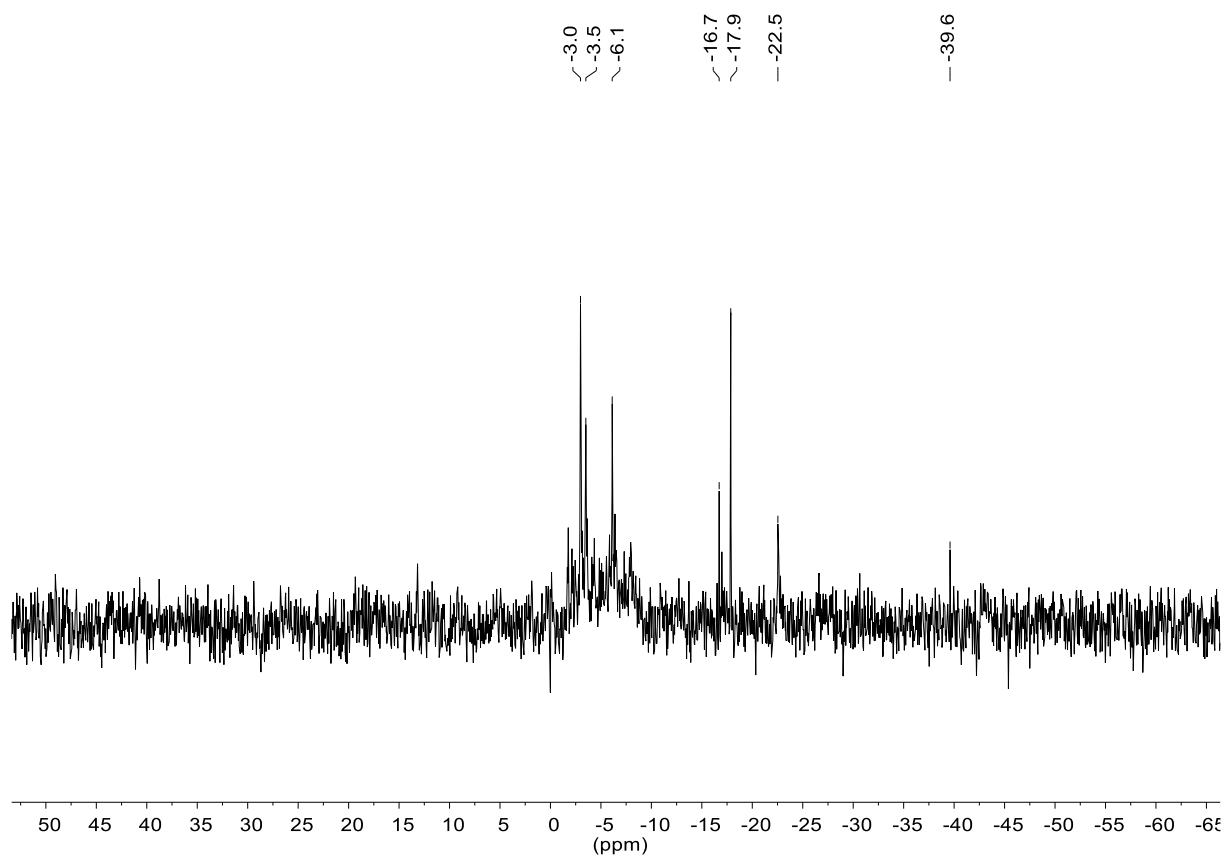
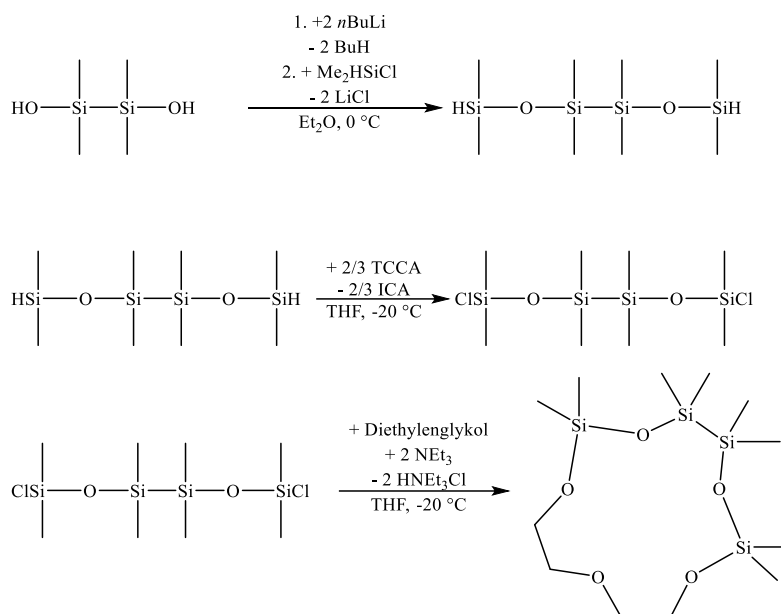


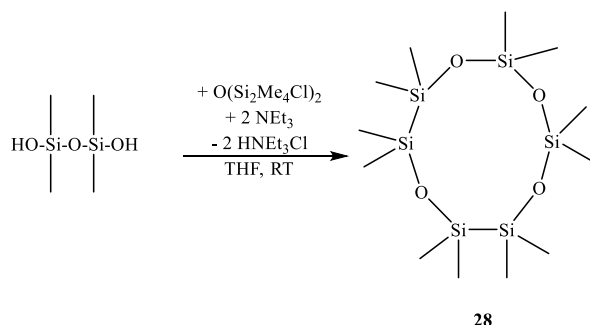
Abbildung 39: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{HO-Si}_2\text{Me}_4\text{-OH}$ mit $n\text{BuLi}$ und $\text{H-Si}_2\text{Me}_4\text{-Cl}$.

Wird das Disilanol $\text{HO-Si}_2\text{Me}_4\text{-OH}$ zuerst metalliert und die metallierte Spezies $\text{LiO-Si}_2\text{Me}_4\text{-OLi}$ isoliert, um diese anschließend in einer zweiten Reaktion mit dem einfach chlorierten Disilan $\text{H-Si}_2\text{Me}_4\text{-Cl}$ umzusetzen, wird ebenfalls lediglich ein Produktgemisch erhalten. Möglicherweise ist diese unselektive Synthese auf die geringe Stabilität der Si-Si-Bindung zurückzuführen. Um dies zu untersuchen wurde Anstelle von $\text{H-Si}_2\text{Me}_4\text{-Cl}$ das Monosilan Me_2HSiCl eingesetzt. Auf diese Weise ist es potentiell möglich nach denselben Reaktionsschritten wie für den Hexasilakroenenether (s. Schema 23) einen Tetrasilakroenenether mit Monosilaneinheiten (s. Schema 24) zu erhalten.



Schema 24: Möglicher Syntheseweg zur Darstellung eines Tetrasilakronenethers mit Mono- und Disilaneinheiten.

Die NMR-Spektroskopische Untersuchung des ersten Reaktionsschrittes zeigte im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich drei Signale bei 12.7 ppm, 0.4 ppm und 13.4 ppm, was auf eine selektivere Produktbildung hindeutet. Eine anschließende Chlorierung mittels TCCA zeigte allerdings im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erneut ein Produktgemisch mit Signalen von 18.4 ppm bis -22.0 ppm. Da die bisherigen Reaktionsbedingungen zu keiner erfolgreichen Darstellung eines neuartigen Silakronenethers führten, wurde mit $\text{HO}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{OH}$ ^[140] ein anderes Edukt verwendet. Diese Verbindung sollte aufgrund ihrer Siloxaneinheit stabiler sein als die Disilane. Eine Umsetzung von $\text{HO}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{OH}$ in Anwesenheit der Hilfsbase NEt_3 mit dem Tetrasiläther $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ führte mit 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (**28**, 82% Ausbeute) zu einem vollständig siliziumbasierten Hexasilakronenether in Form eines farblosen Öls.



Schema 25: Synthese von 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (**28**).

Die Monosilaneinheiten von **28** zeigen im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im erwarteten Bereich^[111] ein Singulett bei -20.9 ppm. Für die Disilaneinheit von **28** sind zwei Singulett bei 0.5 ppm und 0.4 ppm zu beobachten. Dass zwei Signale für die Si_2Me_4 -Einheit zu sehen sind, liegt an der

nicht äquivalenten chemischen Umgebung der beiden Siliziumatome. Dies ist auch im ^1H -NMR-Spektrum mit je einem Signal der Methylgruppen der jeweiligen Siliziumatome bei 0.29 ppm und 0.29 ppm sowie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 2.5 ppm und 2.0 ppm zu beobachten.

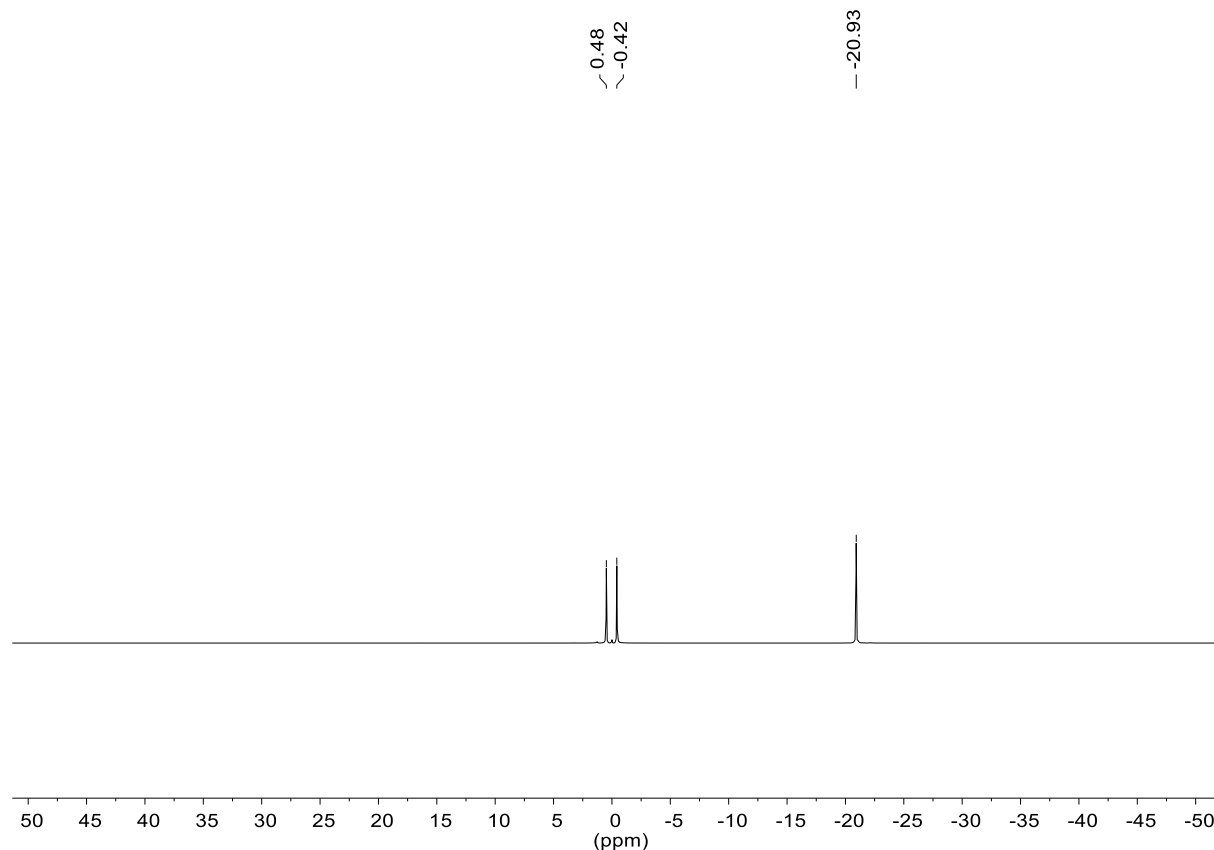


Abbildung 40: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** in C_6D_6 .

28 ist mit den Mono- wie auch Disilaneinheiten eine hybride Verbindung zwischen den cyclischen Dimethylsiloxanen und den disilanbasierten Kronenethern, daher wurden dessen Komplexierungseigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck wurde **28** mit LiOTf , CaI_2 und InCl umgesetzt. Bei allen drei Reaktionen wurde keine Koordination beobachtet und es konnte jeweils nur das Edukt isoliert werden. Eine Erklärung hierfür könnte der verhältnismäßig kleine Hohlraumdurchmesser von **28** im Vergleich zu den eingesetzten Kationen sein. Einhergehend mit der geringeren Größe des Liganden könnte auch die elektrostatische Repulsion zwischen den positiv polarisierten Siliziumatomen und einem potenziellen Kation erhöht sein.^[68,69]

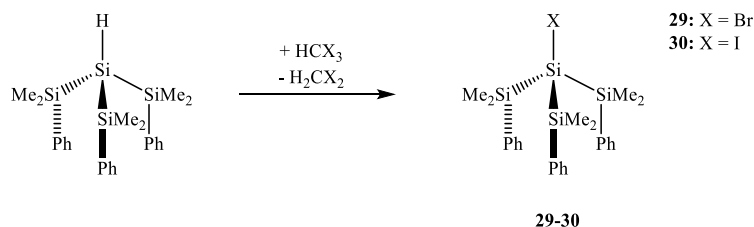
3.6 Neuartige bicyclische Siloxane

3.6.1 Theoretischer Hintergrund

Wie in Kapitel 1.5.1 erwähnt, lässt sich aus dem verzweigten Silan $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ durch Hydrolyse die bicyclische Verbindung $\text{ClMe}_2\text{SiSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ ^[89] darstellen. Diese anorganischen Kryptanden mit einem Siliziumatom als Brückenkopfatom sind potentielle Komplexierungsreagenzien, sofern die Siloxansauerstoffatome eine ausreichende Basizität aufweisen. Ein weiteres Einsatzgebiet der bicyclischen Siloxane stellt deren Verwendung als *Linker* für anorganische Analoga der metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic framework*, kurz MOF) dar, wofür weitere Vernetzungen am Brückenkopfatom nötig sind. Das von *M. Feierabend* synthetisierte $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ stellt eine gute Ausgangsverbindung für diese Substituierung dar.^[91] Die Darstellung von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ gelang durch mehrstufige Synthese ausgehend von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$.^[91] Das zuletzt genannte verzweigte Silan sowie die von *D. Keiper* isolierten Silane $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ^[92] und $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ^[92] sind zudem mögliche Ausgangsverbindungen für neuartige bicyclische Siloxane.

3.6.2 Darstellung neuartiger verzweigter Silane

Die Synthese von $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ geht von einer Chlorierung von $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ mittels TCCA aus.^[92] Es wurde untersucht ob diese Verbindung auch durch einfaches Lösen von $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ in Chloroform zugänglich ist. Aufgrund des positiven Ergebnisses wurde zudem $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ in Bromoform und Iodoform gelöst, um die entsprechenden Bromo- bzw. Iodo-Derivate zu erhalten. Für die Umsetzung mit Iodoform wurde zusätzlich Toluol als Lösungsmittel verwendet.



Schema 26: Synthese von $\text{BrSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**29**) und $\text{ISi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**30**).

In beiden Fällen war eine Substitution möglich und $\text{BrSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**29**) sowie $\text{ISi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**30**) wurden als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 73% bzw. 45% isoliert. Aufgrund der Abwesenheit eines Si-H-Signals im ^1H -NMR-Spektrum von **29** und **30** wird die Umsetzung

bestätigt. Das Edukt $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ zeigt für dieses Signal ein Singulett bei 3.00 ppm^[92], Zudem kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des Signals am quartären Siliziumatom im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **29** (Si-Br = -25.3 ppm) im Vergleich zu $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (Si-H = -114.2 ppm)^[92] und einer Hochfeldverschiebung im Vergleich zu $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (Si-Cl = -14.2 ppm)^[92]. Die chemische Verschiebung der SiMe_2Ph -Gruppe ist durch die Substituierung durch das Halogenatom weitestgehend unbeeinflusst ($\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ = -14.4 ppm; **29** = -16.8 ppm). Kristalle der Verbindungen **29** und **30** wurden durch Lösen der jeweiligen Feststoffe in Heptan bei 55 °C und anschließendes langsames Abkühlen auf RT nach mehreren Tagen in Form von farblosen Blöcken erhalten. Diese wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht.

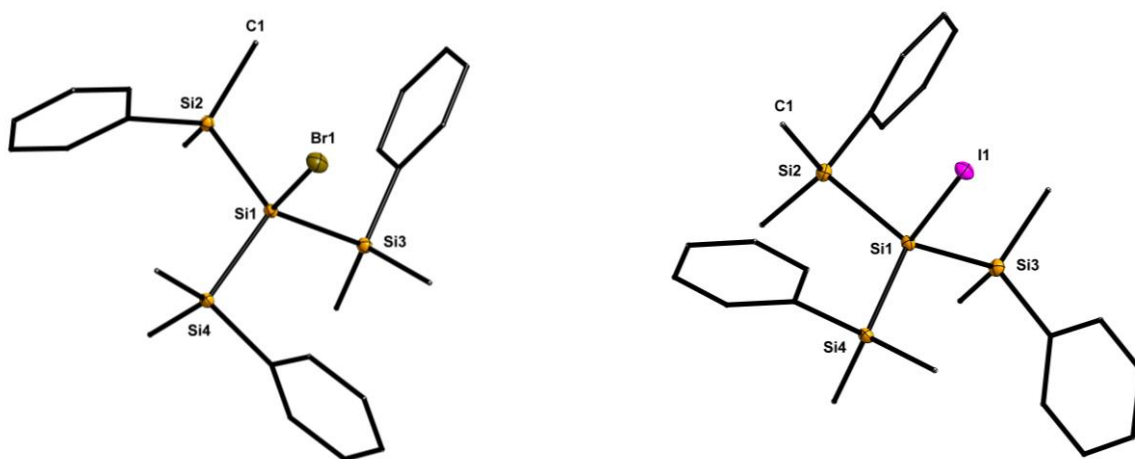


Abbildung 41: Molekülstrukturen von **29** (links) und **30** (rechts) im Kristall.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **29**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
Si1-Br1	228.57(6)	Si2-Si1-Si3	114.8(1)
Si1-Si2	234.50(8)	Si2-Si1-Si4	114.8(1)
Si1-Si3	234.59(8)	Si3-Si1-Si4	113.8(1)
Si1-Si4	234.58(8)	Si2-Si1-Br1	104.1(1)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **30**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
Si1-I1	250.80(7)	Si2-Si1-Si3	113.5(1)
Si1-Si2	235.18(9)	Si2-Si1-Si4	114.2(1)
Si1-Si3	234.53(9)	Si3-Si1-Si4	115.7(1)
Si1-Si4	234.32(9)	Si2-Si1-I1	104.4(1)

Während **29** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ kristallisiert, kristallisiert **30** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. In beiden Verbindungen ist das quartäre

Siliziumatom tetraedrisch von drei SiMe_2Ph -Gruppen und dem jeweiligen Halogenatom umgeben. Die Si1-X-Bindungslänge verlängert sich in der Reihenfolge $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ($\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3 = 212.42(6) \text{ pm}^{[92]}$; **29** = $228.57(6) \text{ pm}$; **30** = $250.80(7) \text{ pm}$). Die Si1-Br1-Bindungslänge von **29** ist jedoch sehr ähnlich zu der in Tris(trimethylsilyl)bromid mit $229.91(7) \text{ pm}^{[145]}$. Die Si1-I1-Bindungslänge von **30** ist verglichen mit dem cyclischen $(t\text{BuSi})_4\text{Si}_4\text{I}_2$ ($\text{Si-I} = 254.4(2) \text{ pm} - 255.4(1) \text{ pm}$) um ca. 5 pm kürzer, was vermutlich an der unterschiedlichen Geometrie der beiden Verbindungen liegt.^[146] Die Bindungslängen des quartären Si1-Atoms zu den weiteren Si-Atomen innerhalb von **29** ($234.50(8) \text{ pm} - 234.59(8) \text{ pm}$) wie auch innerhalb von **30** ($234.32(9) \text{ pm} - 235.18(9) \text{ pm}$) variieren kaum voneinander. Auch der Vergleich dieser Si-Si-Bindungslängen von Verbindung **29**, **30**, $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ($234.32(7) \text{ pm} - 234.78(7) \text{ pm}$)^[92] und Tris(trimethylsilyl)bromid ($234.77(9) \text{ pm} - 234.77(10) \text{ pm}$)^[145] zeigt, dass diese fast identisch zueinander sind. Die Si-Si1-Si-Bindungswinkel von **29** ($113.8(1)^\circ - 114.8(1)^\circ$), **30** ($113.5(4)^\circ - 115.7(1)^\circ$), $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ($112.73(3)^\circ - 114.87(3)^\circ$)^[92] und Tris(trimethylsilyl)bromid ($113.69(4)^\circ - 113.69(4)^\circ$) sind ebenfalls sehr ähnlich. Dasselbe gilt für den Si2-Si1-X-Bindungswinkel der vier Verbindungen (**29**: $\text{Si2-Si1-Br1} = 104.1(1)^\circ$; **30**: $\text{Si2-Si1-I1} = 104.4(1)^\circ$; $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$: $\text{Si2-Si1-Cl1} = 104.04(3)^\circ$)^[92]; Tris(trimethylsilyl)bromid: $\text{Si2-Si1-Br1} = 104.82(4)^\circ$)^[145]. Diese Gemeinsamkeiten zeigen, dass die Substitution der Halogenatome keinen großen Einfluss auf die Struktur der Verbindungen **29**, **30** und $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ hat.

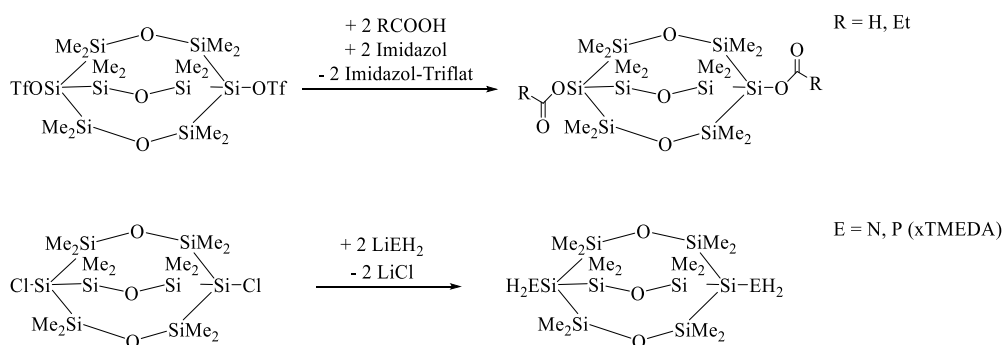
Eine weitere Umsetzung der Verbindungen **29** und **30** zu neuartigen, bicyclischen Siloxanen war nicht zielführend. Hierbei kommt da es vorwiegend zur Reaktion am halogensubstituierten Siliziumatom.

3.6.3 Darstellung eines neuartigen bicyclischen Siloxans

Die gute Eignung von Chlorosilanen für Salzeliminierungsreaktion oder zur Hydrolyse wurde bereits an einigen Beispielen in dieser Arbeit sowie in der Literatur anhand unzähliger Publikationen gezeigt.^[48,52,89,92,94,147–150] Auch die Silyltriflate zeichnen sich durch eine ähnliche Reaktivität aus.^[91,151–154] Dies macht $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ ^[91] und $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ ^[91] zu geeigneten Edukten um deren Brückenkopf-atome zu funktionalisieren und so neuartige bicyclische Siloxane darzustellen.

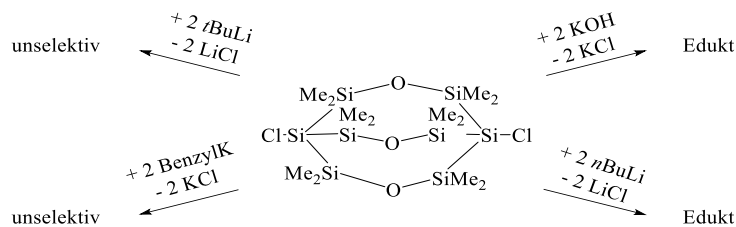
Um die bicyclischen Siloxane als *Linker* verwenden zu können, müssen funktionelle Gruppen eingeführt werden die anschließend weiter koordinieren oder funktionalisiert werden können.

Tan et al. konnten Silylester ausgehend von einer Reaktion von Silyltriflaten mit verschiedenen Carbonsäuren in Anwesenheit von Imidazol als Hilfsbase darstellen.^[155] Angelehnt an diese Vorschrift wurde in ersten Versuchen TfO-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-OTf mit Ameisensäure bzw. Propionsäure und Imidazol umgesetzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Versuche zeigten jedoch nur Produktgemische, die nicht aufgereinigt werden konnten. Auch beim Versuch der Einführung eines Gruppe 15-Elements, welches mit seinem freien Elektronenpaar als *Lewis*-Base dienen könnte, mittels einer Salzeliminierungsreaktion von Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Cl mit LiNH₂ bzw. LiPH₂·TMEDA wurde keine Umsetzung beobachtet bzw. kein Produkt erhalten.



Schema 27: Versuche zur Darstellung von bicyclischen Siloxanen mit einer koordinierenden Gruppe am Brückenkopfatom.

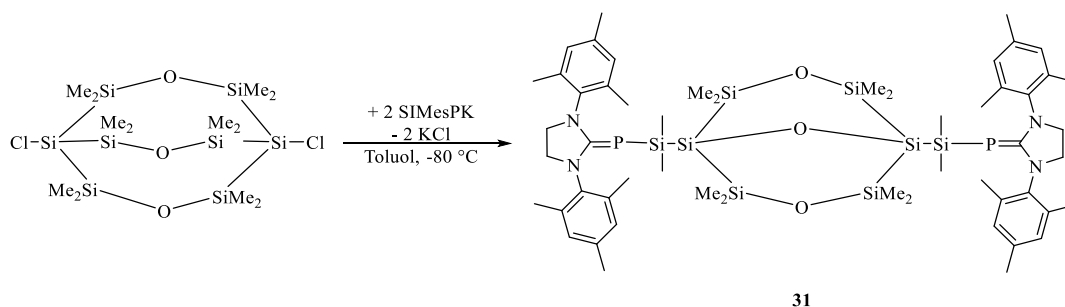
Einleiten von gasförmigem NH₃ zu gelöstem Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Cl führte trotz Beobachtung der Ausbildung eines farblosen Feststoffes zum Erhalt des Edukts. Weitere Salzeliminierungsreaktionen von Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Cl, z.B. mit dem *Grignard*-Reagenz *i*PrMgCl, zeigten innerhalb des ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrums ebenfalls nur das Vorliegen des Eduktsignals. Aufgrund der Nicht-Reaktivität dieser bicyclischen Siloxane wurden diese in weiteren Versuchen mit verschiedenen Basen umgesetzt. Dabei kam es mit den im Vergleich schwächeren Basen KOH bzw. *n*BuLi zu keiner Reaktion. Mit den stärkeren Basen *t*BuLi bzw. Benzylkalium hingegen wurde die Zersetzung des Kryptanden beobachtet.



Schema 28: Umsetzungen von Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Cl mit verschiedenen Basen.

Aufgrund der Beobachtung, dass Umsetzungen von Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Cl mit verhältnismäßig schwachen Basen zu keiner, mit stärkeren Basen aber zu unselektiven Reaktionen führten, wurde im Anschluss als Base SIMesPK eingesetzt. Dieses erstmals von O.

Lemp synthetisierte durch ein *N*-heterocyclisches Carben stabilisierte Phosphiniden wird durch die Deprotonierung von SIMesPH mit Benzylkalium dargestellt.^[156] Mit SIMesPK ist es zudem möglich, wie *M. Balmer* zeigen konnte, das Siloxan O(SiMe₂Cl)₂ in einer Salzeliminierungsreaktion zu [SIMesPSiMe₂SiMe₂]₂O umzusetzen.^[157] Eine Reaktion von zwei Äquivalenten SIMesPK und Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Cl in Toluol führte zum Erhalt von SIMesPSi(Me)₂-Si{μ-(O(SiMe₂)₂)₂ μ-(O)} Si-Si(Me)₂PSIMes (**31**) als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 58%.



Schema 29: Synthese von SIMesPSi(Me)₂-Si{μ-(O(SiMe₂)₂)₂ μ-(O)} Si-Si(Me)₂PSIMes (**31**).

Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von **31** sind insgesamt drei Signale bei 7.9 ppm, -22.0 ppm und -24.9 ppm zu sehen. Das Singulett bei 7.9 ppm ist den SiMe₂-Einheiten innerhalb des Cyclus zuzuordnen, womit dieses Signal sehr ähnlich zu dem von Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Cl mit 7.3 ppm^[91] ist. Das Brückenkopfatom von **31** ist mit einem Singulett bei -22.0 ppm zu beobachten. Das Dublett bei -24.9 ppm der zu den Phosphiniden benachbarten Siliziumatome mit einer ¹J_{Si-P}-Kopplungskonstante von 98.4 Hz ist im Vergleich zu [SIMesPSiMe₂SiMe₂]₂O mit einem Dublett bei -31.3 ppm (¹J_{Si-P}-Kopplungskonstante = 109 Hz)^[157] tieffeldverschoben. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **31** ist das Phosphoratom als Singulett bei -122.3 ppm zu erkennen und damit verglichen mit [SIMesPSiMe₂SiMe₂]₂O (-113.0 ppm) hochfeldverschoben. Von Verbindung **31** wurden durch Lösen des Feststoffes in Toluol und anschließendes Kühlen auf 6 °C nach einem Tag Kristalle in Form von orangefarbenen Stäben erhalten, welche mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden.

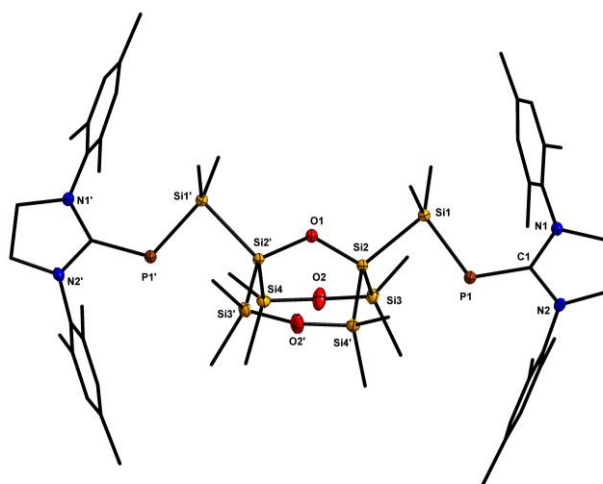


Abbildung 42: Molekülstruktur von **31** im Kristall.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **31**.

Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
C1-P1	175.0(2)	C1-P1-Si1	116.5(1)
P1-Si1	221.75(5)	P1-Si1-Si2	86.4(1)
Si1-Si2	234.74(4)	Si1-Si2-Si3	111.1(1)
Si2-Si3	237.01(9)	Si1-Si2-Si4'	111.3(1)
Si2-Si4'	238.49(8)	Si3-Si2-Si4'	112.2(1)
Si2-O1	168.17(7)	Si2-O1-Si2'	125.4(1)
Si3-O2	165.4(2)	Si3-O2-Si4	140.9(1)
Si4-O2	165.5(1)		

Verbindung **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie in Abbildung 42 zusehen, ist der ursprüngliche Bicyclus von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ nicht erhalten geblieben. Stattdessen wurde durch die Umsetzung mit SIMesPK eine der $\text{O}(\text{SiMe}_2)$ -Einheiten aufgebrochen und eine kovalente Si-P-Bindung mit dem Siliziumatom ausgebildet. Das Brückenkopfatom bildet zudem eine Siloxanbindung aus. Dennoch ist ein bicyclisches Siloxan erhalten worden, dessen Strukturmotiv aus zwei Si_4O_2 -Sechsringen aufgebaut ist. Die beiden SIMesP-Gruppen binden an das Si1- bzw. Si1'-Atom, wobei die Methylgruppen der Mesityl-Einheit am N1- bzw. N1'-Atom nicht auf Deckung liegen. Die C1-P1-Bindungslänge von **31** sowie die P1-Si1-Bindungslänge sind mit $\text{C1-P1} = 175.0(2)$ pm und $\text{P1-Si1} = 221.75(5)$ pm ähnlich zu denen in $[\text{SIMesPSiMe}_2\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ ($\text{C-P} = 176.5(2)$ pm, $\text{P-Si} = 223.4(1)$ pm)^[157]. Die Si-Si-Bindungslängen von **31** ($234.74(4)$ pm - $238.49(8)$ pm) sind geringfügig länger als im Edukt $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ ($233.9(1)$ pm – $234.7(2)$ pm)^[91]. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und den Siliziumatomen in **31** ($165.4(2)$ pm - $168.17(7)$ pm) liegen im erwarteten Bereich.^[91,97] Der C1-

P1-Si1-Bindungswinkel von **31** ist mit $116.5(1)^\circ$ etwas größer als in $[\text{SiMe}_2\text{PSiMe}_2\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ ($112.3(1)^\circ$)^[157]. Die Si-Si-Si-Bindungswinkel von **31** ($111.1(1)^\circ$ - $112.2(1)^\circ$) sind mit denen von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ ($111.6(2)^\circ$ - $118.5(1)^\circ$)^[91] vereinbar. Die Si-O-Si-Bindungswinkel von **31** ($125.4(1)^\circ$, $140.9(1)^\circ$) hingegen weichen aufgrund der kleineren Cyclen des bicyclischen Siloxans von denen des $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ ($150.4(3)^\circ$ - $169.5(4)^\circ$)^[91] ab. Der Winkel um das O1-Atom ist mit $125.4(1)^\circ$ der kleinste, was mit einer erhöhten Ringspannung erklärt werden kann. Eine Elementaranalyse der Verbindung **31** erwies sich als schwierig, da neben dem bicyclischen Siloxan grundsätzlich das Nebenprodukt SiMe_2PH entsteht. Dies ist ebenfalls im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **31** bei 129.3 ppm zu sehen, was mit der Literatur übereinstimmt.^[156]

Mit dem Erhalt von Verbindung **31** zeigte sich, dass eine Funktionalisierung am Brückenkopfatom von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ nicht zielführend ist, da es vermutlich bevor eine Substitution von -Cl oder auch -OTf stattfindet, zu einem Bindungsbruch der Si-O-Bindung (Bindungsenergie = 444 kJ/mol)^[18] kommt. $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ besitzt somit eine der unreaktivsten Si-Cl-Bindungen, die bisher innerhalb der Literatur beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass eine nach $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ablaufende Reaktion am Brückenkopfatom von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ nicht stattfinden kann. Dies liegt daran, dass ein Rückseitenangriff am Brückenkopfatom durch den Bicyclus der Verbindung gehindert ist. Aufgrund dessen wurden weitere Versuch durchgeführt bei denen die gewünschte Cl-/OTf-Substitution über einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus ablaufen sollte. So wurde u.a. $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ mit AgSbF_6 umgesetzt, wobei NMR-spektroskopisch jedoch nur eine Zersetzung des Eduktes beobachtet wurde. Bei einer weiteren Umsetzung mit dem Vorläufer von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$, dem bicyclischen Siloxan $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$ ^[91], mit $\text{B}_2(\text{Pin})_2$ (Bis(pinacolato)diboron) wurde keine Reaktion festgestellt. All diese Beobachtungen zeigen, dass eine Reaktion am quartären Siliziumatom von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ und dessen Derivaten unter normalen Reaktionsbedingungen nicht möglich ist. Für einen Einsatz von bicyclischen Siloxanen als *Linker* sollte somit auf solche zurückgegriffen werden, bei denen bereits im Vorfeld ein weiteres Atom am Brückenkopfatom gebunden ist wie z.B. in der Verbindung $\text{ClMe}_2\text{SiSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ ^[89].

3.6.4 Zusammenfassung des Kapitels

Durch Einsatz von HCX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) wurden die verzweigten Silane $\text{BrSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**29**) sowie $\text{ISi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**30**) erhalten. Die Darstellung gelang hierbei auf einem anderen Reaktionsweg als im Fall des Cholorsilans $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$,^[92] bei welchem TCCA als Chlorierungsreagenz eingesetzt wurde. Verschiedene Umsetzung des bicyclischen Siloxans $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ mit unterschiedlichen Verbindungen, z.B. $i\text{PrMgCl}$ oder AgSbF_6 , und diversen Basen, z.B. NH_3 oder Benzylkalium, führten entweder zu keiner Reaktion oder der Zersetzung des Eduktes. Ausschließlich mit dem Reagenz SIMesPK konnte ein neuartiges bicyclisches Siloxan $\text{SIMesPSi}(\text{Me})_2\text{-Si}\{\mu\text{-(O}(\text{SiMe}_2)_2)_2\mu\text{-(O)}\}\text{Si-Si}(\text{Me})_2\text{PSIMes}$ (**31**) erhalten werden. Dieses zeigt deutliche Unterschiede innerhalb des bicyclischen Aufbaus im Vergleich zu dem des Eduktes $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$, wodurch gezeigt wurde, dass eine Substitution am Brückenkopfatom nicht zielführend ist.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden makrocyclische Si-O-haltige Verbindungen untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt des ersten Teiles der Arbeit auf der Untersuchung des Koordinationsverhaltens von hybriden Kronenethern gegenüber *p*-, *d*- und *f*-Block Metallionen.

Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Übergangsmetallverbindungen

Als *d*-Block Metallion wurde vor allem Mn^{2+} eingesetzt, da dieses mit seinem Ionenradius je nach Koordinationszahl eine passende Größe für verschiedene Kronenether aufweist. Eine Komplexierung der siliziumhaltigen Kronenether mit MnCl_2 oder MnI_2 war nicht erfolgreich. Erst bei Einsatz eines Überschusses von Iod zur Bildung des Triiodidanions wurde eine Koordination mit hybriden Kronenethern beobachtet. Während diese Komplexe mit Disila[15]Krone-5^[94] (**1**) zum erwarteten Produkt $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**2**) führten, kam es mit anderen Disila- und Tetrasilakronenethern zur Spaltung der Si_2Me_4 -Einheiten. Einhergehend mit diesem Bindungsbruch wurde ein, wie in $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1\text{-Sila}[17]\text{Krone-6})]$ (**4**) und $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,3,5\text{-trisila}[15]\text{Krone-6})]$ (**10**), oder mehrere, wie in $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,3,8,10\text{-tetrasil}[14]\text{Krone-6})]$ (**7**) und $[(\text{I}_3)_2(\mu\text{-IMn})_2(1,3,11,13\text{-tetrasil}[20]\text{Krone-8})]$ (**8**) zusätzliche Sauerstoffatome eingebaut. Mit Verbindung **10**, welche eine koordinative Bindung eines Siloxansauerstoffatoms zum Metallion enthält, wurde nach meinem Wissen der erste strukturelle Nachweis für eine solche Bindung zu einem Manganatom erhalten. Der Einbau zusätzlicher Sauerstoffatome wurde auf geringe Spuren Wasser zurückgeführt. Es wurde jedoch in Reaktionen der freien Liganden mit trockenem Iod gezeigt, dass letzteres aufgrund seiner Eigenschaft als Oxidationsmittel eine merkliche Rolle für die Bildung von Monosilyleinheiten spielt. Neben den Komplexen der hybriden Kronenether mit Manganionen wurde mit Co^{2+} ein weiteres *d*-Block Ion koordiniert. So wurde in einer *in situ* Reaktion mit CoCl_2 , Me_3SiOTf und Disila[15]Krone-5 (**1**) die Verbindung $[(\text{OTf})_2\text{Co}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**11**) erhalten.

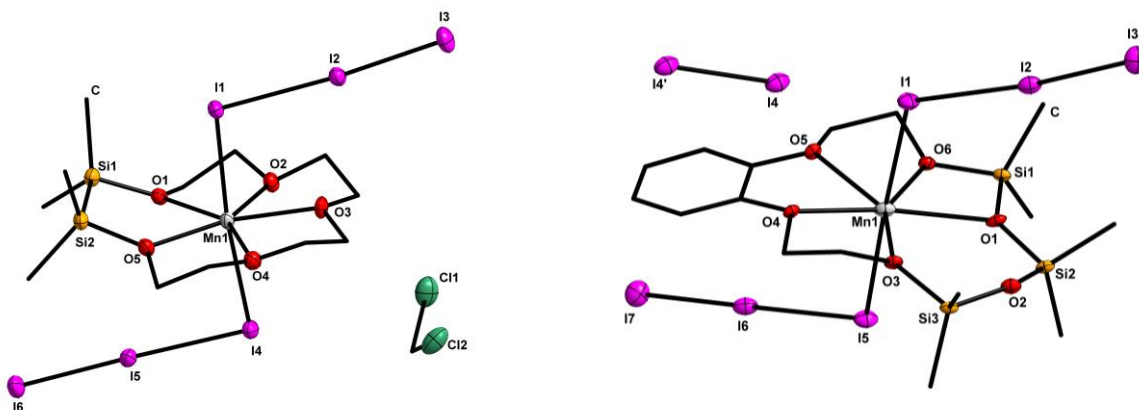


Abbildung 43: Molekülstrukturen von $[(I_3)_2Mn(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})] \cdot DCM$ (links) und $[(I_3)_2Mn(1,3,5\text{-trisila}[15]\text{Krone-6})] \cdot I_2$ (rechts) im Kristall.

In den erhaltenen Komplexen mit silahaltigen Kronenethern und *d*-Block Metallionen zeigte sich, dass die $O_{Si/C}$ -Atome mit einer benachbarten Disilaneinheit (**2** und **11**), im Gegensatz zu den $O_{Si/C}$ -Atomen (**4**, **7**, **8** und **10**) welche von einer Monosilaneinheit benachbart sind, ähnlich gut an das Metallion koordinieren wie die $O_{C/C}$ -Atome in den jeweiligen Komplexen. Dies ist auf den Einfluss der Si_2Me_4 -Einheit auf den Winkel um die $O_{Si/C}$ -Atome, sowie die Verringerung der positiven Polarisierung der Siliziumatome und die Reduzierung der Ringspannung innerhalb des Cyclus im Vergleich zu $SiMe_2$ -Einheiten zurückzuführen.

Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit *p*-Block Verbindungen

Die Untersuchungen der *p*-Block Metallsalze mit hybriden Kronenethern erfolgten mit Ionen der Gruppe 13, 14 und 15. Eine erste erfolgreiche Koordination wurde bei der Umsetzung von Disila[15]Krone-5 (**1**) mit einem Überschuss $InCl$ beobachtet. Diese Reaktion führte zum Erhalt der Verbindung $[Cl_3InIn(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})Cl]$ (**13**), in welcher $In(I)Cl$ als *Lewis*-Base an die *Lewis*-Säure $In(III)Cl_3$ koordiniert. Bei dem Versuch andere *Lewis*-Säuren wie $GaCl_3$ an das $In(I)$ -Ion zu binden, erfolgte eine Insertion des Metallions in die C-Cl-Bindung eines Lösungsmittelmoleküls DCM sowie die Bildung eines $[GaCl_4]^-$ -Anions. Dabei bildet sich die Verbindung $[H_2CClIn(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})Cl][GaCl_4]$ (**14**). Um ein substituentenfreies Metallion, koordiniert nur von einem siliziumhaltigen Liganden, zu erhalten, muss als Lösungsmittel α,α,α -Trifluortoluol verwendet werden, woraufhin $[In(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][GaCl_4]$ (**15**) sowie $[Tl(1,2\text{-disila}[18]\text{Krone-6})][GaCl_4]$ (**16**) isoliert wurde. Da **15** und **16** eine stark voneinander abweichende Struktur aufweisen, wurde dieser Unterschied mittels quantenchemischer Berechnungen untersucht. Die Abweichungen in der Anordnung sind dabei

u.a. auf die Position der nicht-bindenden Elektronenpaare am jeweiligen Metallion zurückzuführen. So orientiert sich die Elektronendichte am In(I)-Ion weg vom Liganden im HOMO-1 von **15**, während die Elektronendichte um das Tl(I)-Ion von **16** im HOMO-7 eine eher sphärisch Ausprägung zeigt, die auf einen höheren *s*-Anteil schließen lässt. Reaktionen der Disila[15]Krone-5 (**1**) mit niedervalenten Gruppe 14 Verbindungen zeigten erst unter *in situ* Darstellung der entsprechenden E¹⁴Triflate (E¹⁴ = Ge, Sn, Pb) eine erfolgreiche Kristallisation der Komplexe [OTfE¹⁴(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**19**: E¹⁴ = Ge, **20**: E¹⁴ = Sn, **21**: E¹⁴ = Pb). Wird ein Disilakronenether verwendet, der zu groß für das Metallion ist, kommt es zur Bildung von *Mismatch*-strukturen wie in [(TfO)₂Sn(1,2-disila[18]Krone-6)] (**22**). Mit [Pb(1-sila[14]Krone-5)₂][I₁₀] (**23**) wurde zudem ein erster Sandwich-Komplex mit hybriden Kronenethern erhalten, bedingt durch die Größe des Liganden und einem Überschuss desselbigen. Bei Verbindung **23** kommt es durch Einsatz von Iod als Oxidationsmittel, wie bei den manganhaltigen Komplexen, zur Spaltung der Disilaneinheit. Koordinationsverbindungen der Gruppe 15 (E¹⁵ = Sb, Bi) wurden auf analoge Weise wie bei **19-21** durch *in situ* Reaktion der jeweiligen niedervalenten Halogenide mit Me₃SiOTf und Ligand erhalten. Allerdings kam es nicht zur vollständigen Substitution der Chlorid-Anionen, sondern lediglich zwei Triflatgruppen wurden eingeführt: [ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf]₂ (**25**) und [ClBi(1,2-disila[15]Krone-5)OTf][OTf] (**26**). Beim strukturellen Vergleich der Koordinationsverbindungen von Disilakronenethern und den verschiedenen *p*-Block Metallionen mit den organischen Derivaten zeigt sich, dass sich die Komplexe der Gruppe 13 (**13-16**) sowie der Germaniumkomplex **19** sehr ähnlich zu diesen verhalten. Die Komplexe der höheren Homologen des Germaniums (**20-22**) sowie der Gruppe 15 Metallsalze (**25, 26**) zeigen jedoch unterschiedliche Anordnungen im Vergleich zu den rein organischen Kronenetherkomplexen auf. Dabei ist die unterschiedliche Größe der hybriden Kronenether im Vergleich zu den rein organischen Kronenethern ausschlaggebend. Bei fast allen Koordinationsverbindungen mit Disilakronenethern und *p*-Block Metallionen sind die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen mit Sauerstoffatomen, die von einem Siliziumatom benachbart sind, kürzer oder gleich lang wie die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen mit rein kohlenstoffsubstituierten Sauerstoffatomen. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die O_{Si/C}-Atome durch den Einbau von Si₂Me₄-Einheiten, wie bei den Komplexen mit *d*-Block Metallionen und Disilakronenethern, nicht schlechter koordinieren als die O_{C/C}-Atome. Die Umsetzungen der Tetrasilakronenether mit *p*-Block Metallsalzen führten in den meisten Fällen zur Zersetzung des Liganden und in Folge dessen zu der Bildung von glykolhaltigen Komplexen. Als Nebenprodukt wurde dabei meist die Entstehung des cyclischen Siloxans

(Si₂Me₄O)₂ beobachtet. Eine Reaktion von GaI₃ mit dem Tetrasilakronenether 1,2,7,8-Tetrasilal[12]Krone-4^[94] (**5**) führte jedoch zum Erhalt der Koordinationsverbindung [IGa(1,2,7,8-tetrasilal[12]Krone-4)][GaI₄][Ga₂I₇] (**12**), bei welcher alle Sauerstoffatome gleichwertig an das Metallion binden. Mit [SnCl(1,2,4,5-Tetrasilal-benzo[15]krone-5)]₂[Sn(OTf)₄] (**24**) wurde zudem ein Komplex isoliert, welcher eine koordinative Bindung eines Siloxansauerstoffatoms zu einem *p*-Block Metallion aufweist. Verbindung **24** ist nach meinem Wissen der erste strukturelle Nachweis einer solchen Bindung, wobei das Siloxansauerstoffatom im Vergleich zu den restlichen Sauerstoffatomen des Komplexes am schwächsten an das Metallion bindet. Quantenchemische Berechnungen der Verbindungen **20**, **22** und **24** zeigen, dass die Form und Position der Elektronendichte am Zinnatom beinahe identisch sind.

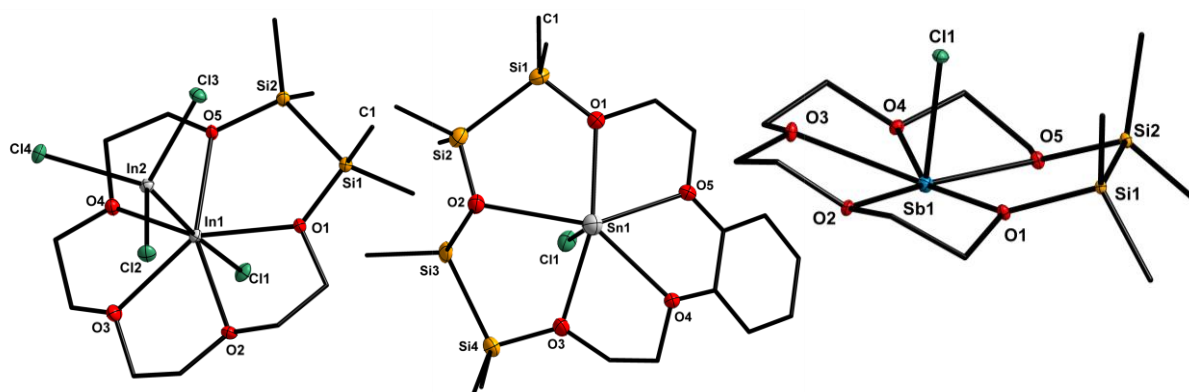


Abbildung 44: Die Kationen von [Cl₃InIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl] (**13**) (links), [SnCl(1,2,4,5-Tetrasilal-benzo[15]krone-5)]₂[Sn(OTf)₄] (**24**) (Mitte) und [ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf]₂ (**25**) (rechts) im Kristall. Zur besseren Übersicht wurden die nicht-koordinierenden Anionen nicht mit abgebildet und bei **24** zudem nur ein Kation.

Versuch zur Koordination von siliziumbasierten Kronenethern mit *f*-Block Verbindungen

Für die Umsetzungen der hybriden Kronenether mit *f*-Block Elementen wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis *Kraus* ausschließlich uranhaltige Edukte eingesetzt. Eine direkte Umsetzung war jedoch nicht zielführend, weshalb als Modellverbindungen Ethylenglykol und HO-SiMe₂-O-SiMe₂-OH^[140] eingesetzt wurden. Bei einer Reaktion von Ethylenglykol und UBr₅ in Anwesenheit der Hilfsbase NEt₃ wurde so [HNEt₃]₂[UBr₆] (**27**) erhalten. Bei weiteren Umsetzungen von Ethylenglykol bzw. HO-SiMe₂-O-SiMe₂-OH mit UCl₆ wurde mittels Kristallstrukturanalyse [HNEt₃]Cl nachgewiesen. Diese Bildung ist ein Indiz für die erfolgreiche Darstellung der Verbindungen U(O-C₂H₄-O)₃ bzw. U(O-SiMe₂-O-SiMe₂-O)₃, welche jedoch nicht isoliert werden konnten. Um eine Koordinationsverbindung

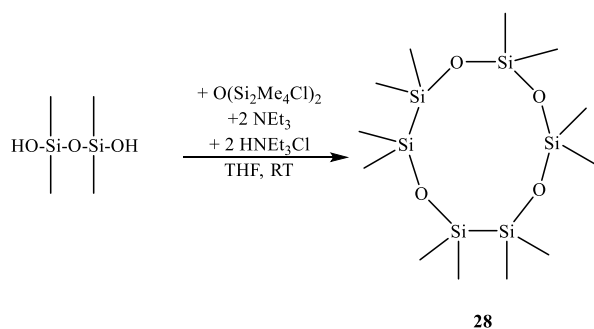
der siliziumhaltigen Kronenether mit UBr_5 oder UCl_6 darzustellen, sind daher noch weitere Untersuchungen für die optimalen Reaktionsbedingungen nötig.

Einfluss der Anionen auf die erhaltenen Koordinationsverbindungen

Bei allen erhaltenen Komplexen mit hybriden Kronenethern und *p*- und *d*-Metallionen wurde nur dann eine Koordination und Kristallisation beobachtet, wenn komplexe Anionen, wie in diesen Fällen $[\text{I}_3]^-$, $[\text{OTf}]^-$ oder $[\text{GaCl}_4]^-$, eingesetzt werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass die komplexen Anionen die negative Ladung besser delokalisieren können und so die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation verringert wird. Letzteres ist offenbar für eine erfolgreiche Umsetzung mit siliziumhaltigen Kronenethern und Metallionen nötig.

Darstellung eines neuartigen Silakronenethers

Neben den Komplexen mit hybriden Kronenethern sollte in dieser Arbeit ein neuartiger siliziumhaltiger Kronenether dargestellt werden. Die Reaktion zu einem solchen Liganden mit drei Si_2Me_4 -Einheiten, ausgehend von $\text{HO-Si}_2\text{Me}_4\text{-OH}$ ^[144], war nicht zielführend, da bereits die Synthese zum neuartigen Hexasilaether $\text{H-(Si}_2\text{Me}_4\text{O)}_2\text{-Si}_2\text{Me}_4\text{-H}$ zu einem Produktgemisch führte. Aus der Umsetzung von $\text{HO-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-OH}$ mit dem Tetrasilaether $\text{O(Si}_2\text{Me}_4\text{Cl)}_2$ ^[97] in Anwesenheit der Hilfsbase NEt_3 wurde allerdings ein hybrider Kronenether mit zwei Disilan- und zwei Monosilaneinheiten dargestellt: 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (**28**). Versuche der Koordination mit verschiedenen Metallsalzen führten bisher zu keinem Ergebnis, was möglicherweise mit der geringen Größe des Liganden und der damit verbundenen höheren elektrostatischen Repulsion zwischen den positiv polarisierten Siliziumatomen des Kronenethers und einem potenziellen Kation zusammenhängt.



Schema 30: Synthese von 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (**28**).

Neuartige bicyclische Siloxane

Der Schwerpunkt des zweiten Teil dieser Arbeit lag auf der Darstellung neuartiger bicyclischer Siloxane ausgehend von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ ^[91] und $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ ^[91]. Auf dem Weg zu diesen anorganischen Kryptanden wurden die verzweigten Tetrasilane $\text{BrSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**29**) sowie $\text{ISi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**30**) isoliert. Im Vergleich zu $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ^[92] zeigen sich keine großen strukturellen Unterschiede, sodass der Einfluss des Halogenatoms am quartären Siliziumatom auf die Struktur gering ist. Die Substituierung am Brückenkopfatom von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ bzw. $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ mittels Salzeliminierungsreaktion führte zu keiner Reaktion oder der Zersetzung der Kryptanden. Auch die Verwendung von verschiedenen Basen wie NH_3 , KOH oder BenzylK zeigten das gleiche Ergebnis. Bei Einsatz des basischen SIMesPK wurde jedoch das neuartige bicyclische Siloxan $\text{SIMesPSi}(\text{Me})_2\text{-Si}\{\mu\text{-(O}(\text{SiMe}_2)_2)_2\mu\text{-(O)}\}\text{Si-Si}(\text{Me})_2\text{PSIMes}$ (**31**) dargestellt. Dessen Bicyclus besteht aus zwei Si_4O_2 -Sechsringen und unterscheidet sich somit von dem eingesetzten Edukt $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$. Mit diesem Ergebnis zeigt sich, dass, bevor es zu einer Substitution am Siliziumbrückenkopfatom von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ kommt, eher eine Spaltung einer Si-O-Si-Bindung stattfindet. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass eine Reaktion nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus aufgrund eines nicht möglichen Rückseitenangriffs gehindert ist. Umsetzungen mit $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$, die nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus ablaufen sollten, führten jedoch ebenfalls zu keiner Reaktion oder der Zersetzung des Eduktes. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Verbindung $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ eine der stabilsten bekannten Si-Cl-Bindungen enthält.

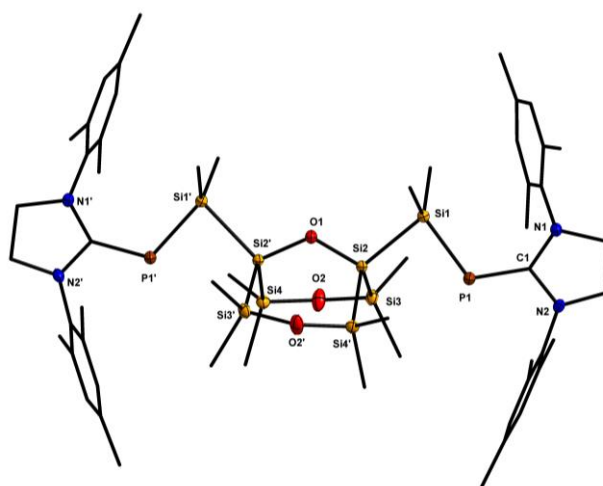


Abbildung 45: Molekülstruktur von $\text{SIMesPSi}(\text{Me})_2\text{-Si}\{\mu\text{-(O}(\text{SiMe}_2)_2)_2\mu\text{-(O)}\}\text{Si-Si}(\text{Me})_2\text{PSIMes}$ (**31**) im Kristall.

5. Summary

In this work, macrocyclic Si-O-containing compounds were investigated. The focus of the first part of this work was the investigation of the coordination behavior of hybrid crown ethers towards *p*-, *d*-, and *f*-block metal ions.

Complexes of silicon based crown ethers with transition metal compounds

In particular, Mn^{2+} was used as a *d*-block metal ion because of its suitable ionic radius, depending on the coordination number, for different sizes of crown ether. It was found that MnCl_2 and MnI_2 did not form complexes with the silacrown ethers. Only when using an excess of iodine to form the triiodide anion a coordination with hybrid crown ethers was observed. While these complexes with disila [15]crown-5^[94] (**1**) led to the expected product $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5})]$ (**2**), other disila- and tetrasilacrown ethers lead to the cleavage of the Si_2Me_4 -units. Along with this bond cleavage one additional oxygen atoms incorporated, as in $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1\text{-sila}[17]\text{crown-6})]$ (**4**) and $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,3,5\text{-trisila}[15]\text{crown-6})]$ (**10**), or more, as in $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,3,8,10\text{-tetrasil}[14]\text{crown-6})]$ (**7**) and $[(\text{I}_3)_2(\mu\text{-IMn})_2(1,3,11,13\text{-tetrasil}[20]\text{crown-8})]$ (**8**). With compound **10**, which contains a coordinative bond of a siloxane oxygen atom to the metal ion, we have obtained, to my knowledge, the first structural evidence for such a bond to a manganese atom. The incorporation of additional oxygen atoms was attributed to small traces of water. However, it has been shown with reactions of the free ligands with dry iodine that the latter plays as an oxidizing agent a significant role in the formation of monosilyl units. In addition to the complexes of hybrid crown ethers with manganese ions, another *d*-block ion was coordinated with Co^{2+} . Thus, in an *in situ* reaction with CoCl_2 , Me_3SiOTf and disila[15]crown-5 (**1**), the compound $[(\text{OTf})_2\text{Co}(1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5})]$ (**11**) was obtained.

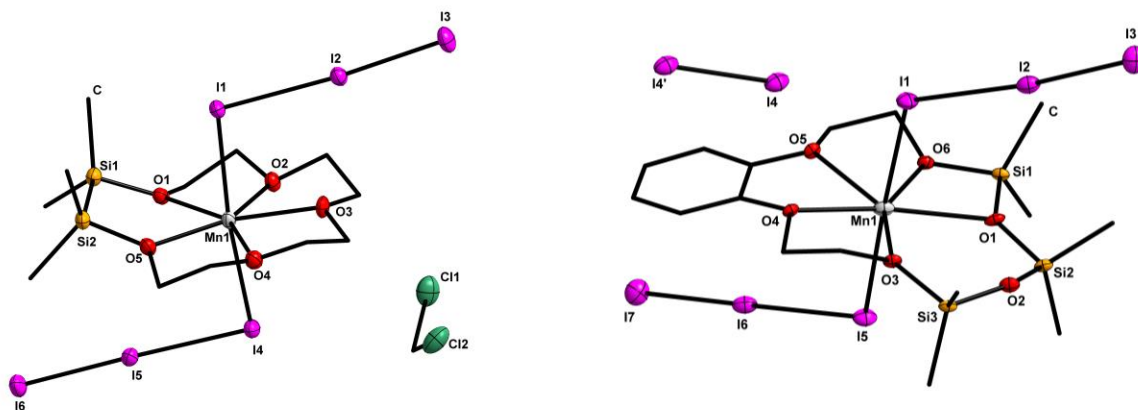


Figure 1: Molecular structures of $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5}]]$ (**2**)·DCM (left) and $[(\text{I}_3)_2\text{Mn}(1,3,5\text{-trisila}[15]\text{crown-6})]$ (**10**)· I_2 (right) in the crystal.

In the complexes obtained with sila crown ethers and *d*-block metal ions, the $\text{O}_{\text{Si/C}}$ atoms with an adjacent disilane unit (**2** and **11**) showed, in contrast to the $\text{O}_{\text{Si/C}}$ atoms (**4**, **7**, **8**, and **10**) with an adjacent monosilane unit, a similar coordination to the metal ion as the $\text{O}_{\text{C/C}}$ atoms in the respective complexes. This is due to the influence of the Si_2Me_4 unit on the angle around the $\text{O}_{\text{Si/C}}$ atoms, as well as the reduction of the positive polarization of the silicon atoms and the reduction of the ring strain within the cycle compared to SiMe_2 units.

Complexes of silicon based crown ethers with *p*-block compounds

The investigations of *p*-block metal salts with hybrid crown ethers were performed with group 13, group 14 and group 15 ions. An initial successful coordination was observed in the reaction of disila[15]crown-5 (**1**) with an excess of InCl . This reaction led to the formation of the compound $[\text{Cl}_3\text{InIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5})\text{Cl}]$ (**13**), in which In(I)Cl coordinates as a *Lewis* base to the *Lewis* acid In(III)Cl_3 . In an attempt to coordinate other *Lewis* acids such as GaCl_3 to the In(I) ion, the insertion of the indium metal center into the C-Cl bond of a solvent molecule DCM and the formation of a $[\text{GaCl}_4]^-$ anion was observed. Thus the compound $[\text{H}_2\text{CClIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5})\text{Cl}][\text{GaCl}_4]$ (**14**) was obtained. In order to obtain a substituent-free metal center coordinated only by the silicon-containing ligand, the solvent α,α,α -trifluorotoluene was used and $[\text{In}(1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5})][\text{GaCl}_4]$ (**15**) as well as $[\text{Tl}(1,2\text{-disila}[18]\text{crown-6})][\text{GaCl}_4]$ (**16**) were isolated. Since **15** and **16** have a very different structure, quantum chemical calculations were performed. The deviations in the arrangement are among other things due to the position of the non-bonding electron pairs at the metal ions. Thus, the electron density at the In(I) ion is oriented away from the ligand in the HOMO-1 of **15**, while the electron density around the Tl(I) ion of **16** in the HOMO-7 shows a more spherical form, which points to a

higher *s*-character. Reactions of the disila[15]crown-5 (**1**) with low-valent group 14 compounds were not successful until the E¹⁴-triflates (E¹⁴ = Ge, Sn, Pb) were synthesized *in situ*, with which crystals of the complexes [TfOE¹⁴(1,2-disila[15]crown-5)][OTf] (**19**: E¹⁴ = Ge, **20**: E¹⁴ = Sn, **21**: E¹⁴ = Pb) were obtained. Using a disilacrown ether that is too large for the metal ion results in the formation of mismatch structures, as in [(TfO)₂Sn(1,2-disila[18]crown-6)] (**22**). In addition, [Pb(1-sila[14]crown-5)₂][I₁₀] (**23**) gave a first sandwich complex with hybrid crown ethers, as the ligand is too small for the metal ion and an excess of the hybrid crown ether was used. In compound **23** the use of iodine, as in the manganese-containing complexes, led to the cleavage of the disilane unit. Coordination compounds of group 15 (E¹⁵ = Sb, Bi) were obtained in an analogous manner as **19-21** by an *in situ* reaction of the respective low-valent halides with Me₃SiOTf and ligand. However, complete substitution of the chloride anions did not occur and only two triflate groups were introduced: [ClSb(1,2-disila [15]crown-5)][OTf]₂ (**25**) and [ClBi(1,2-disila[15]crown-5)OTf][OTf] (**26**). The structural comparison of the coordination compounds of disilacrown ethers and the various *p*-block metal ions with the organic derivatives shows that the complexes of group 13 (**13-16**) behave very similar to these. This is also true for compound **19**. But with the complexes of the higher homologues of germanium (**20-22**), and with group 15 metal salts (**25, 26**), different arrangements compared to the organic analogues are observed. This is a result of the difference in size of the hybrid crown ethers in comparison with the pure organic crown ethers. In almost all coordination compounds with disilacrown ethers and *p*-block metal ions, the metal-oxygen bond lengths with oxygen atoms adjacent to a silicon atom are shorter or equal to the metal-oxygen bond lengths with purely carbon-substituted oxygen atoms. This observation suggests that the O_{Si/C}-atoms do not coordinate worse than the O_{C/C}-atoms through the incorporation of Si₂Me₄-units. The reactions of the tetrasilacrown ethers with *p*-block metal salts resulted mostly in the decomposition of the ligand and, as a consequence, the formation of glycol-containing complexes. As a by-product the formation of the cyclic siloxane (SiMe₄O)₂ was usually observed. However, the reaction of GaCl₃ with the tetrasilacrown ether 1,2,7,8-tetrasil[12]crown-4^[94] (**5**) led to the coordination compound [IGa(1,2,7,8-tetrasil[12]crown-4)][GaI₄][Ga₂I₇] (**12**), in which all oxygen atoms bind equally to the metal ion. In addition, with [SnCl(1,2,4,5-tetrasil-benzo[15]crown-5)]₂[Sn(OTf)₄] (**24**), a complex was isolated which exhibits a coordinative bond of a siloxane oxygen atom to a *p*-block metal ion. Compound **24** is, to my knowledge, the first structural evidence of such a bonding, wherein the siloxane oxygen atom binds the weakest to the metal ion compared to the remaining oxygen atoms of the complex. Quantum chemical calculations

of compounds **20**, **22** and **24** show that the shape and position of the electron density on the tin atoms are nearly identical.

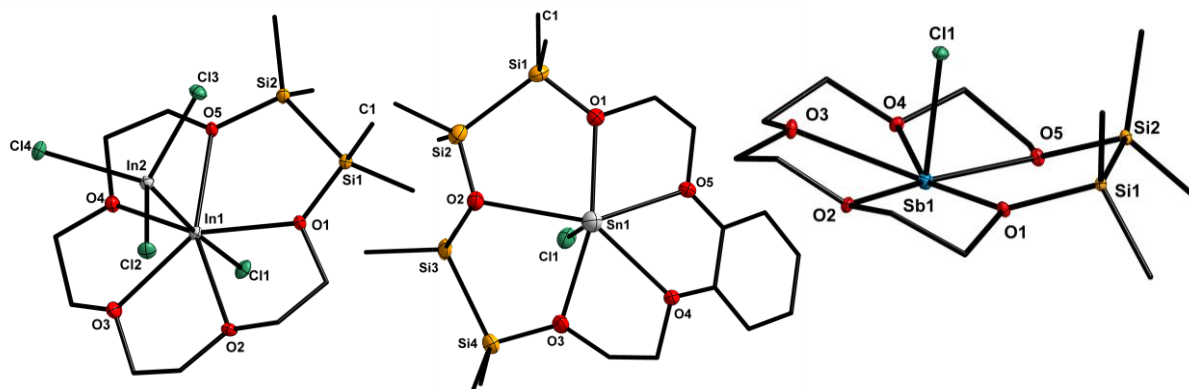


Figure 2: The cations of $[\text{Cl}_3\text{InIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5})\text{Cl}]$ (**13**) (left), $[\text{SnCl}(1,2,4,5\text{-tetrasila-benzo}[15]\text{crown-5})]_2[\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ (**24**) (middle) and $[\text{ClSb}(1,2\text{-disila}[15]\text{crown-5})][\text{OTf}]_2$ (**25**) in the crystal. For clearer view the non-coordinating anions are omitted as well as the second cation of **24**.

Attempts to coordinate silicon based crown ethers with *f*-block compounds

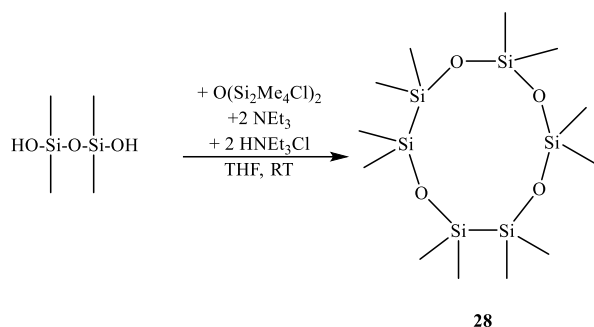
For the implementation of *f*-block elements to the hybrid crown ethers only uranium-containing starting materials were used in collaboration with the research group *Kraus*. However, a direct reaction was not expedient, which is why ethylene glycol and $\text{HO-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-OH}^{[140]}$ were used as model compounds. In a reaction of ethylene glycol and UBr_5 in the presence of the auxiliary base NEt_3 , $[\text{HNEt}_3]_2[\text{UBr}_6]$ (**27**) was obtained. In further reactions of ethylene glycol or $\text{HO-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-OH}$ with UCl_6 , $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ was detected by crystal structure analysis. This formation is an indication for the successful preparation of $\text{U}(\text{O-C}_2\text{H}_4\text{-O})_3$ or $\text{U}(\text{O-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-O})_3$, which, however, could not be isolated. In order to receive a coordination compound of the silicon-containing crown ethers with UBr_5 or UCl_6 , further investigations for the optimal reaction conditions are necessary.

Influence of the anions on the synthesized complexes

Coordination and crystallization were only observed for all the shown complexes containing hybrid crown ethers and *p*-, *d*-, and *f*-block metal ions if complex anions, such as in these cases $[\text{I}_3]^-$, $[\text{OTf}]^-$, or $[\text{GaCl}_4]^-$, are used. This may be because the complex anions are more suited to delocalize the negative charge, thus reducing the interaction between the anion and the cation. The latter is apparently necessary for a successful coordination of silicon-containing crown ethers with metal ions.

Synthesis of a novel silicon based crown ether

In addition to complexes with hybrid crown ethers, a novel silicon-containing crown ether should be synthesized within this work. The reaction to such a ligand with three Si_2Me_4 -units starting from $\text{HO-Si}_2\text{Me}_4\text{-OH}$ ^[144] did not lead to the desired outcome, since the synthesis to the novel hexasilaether $\text{H-(Si}_2\text{Me}_4\text{O)}_2\text{-Si}_2\text{Me}_4\text{-H}$ led to a product mixture. However, the reaction of $\text{HO-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-OH}$ with the tetrasilaether $\text{O(Si}_2\text{Me}_4\text{Cl)}_2$ ^[97] in the presence of the auxiliary base NEt_3 revealed a hybrid crown ether with two disilane and two monosilane units: 1,2,4,6,8,9-hexasila[10]crown-4 (**28**). Attempts to coordinate this ligand with various metal salts have not yielded results to date, possibly related to the small size of the ligand and the associated higher electrostatic repulsion between the positively polarized silicon atoms of the crown ether and a potential cation.



Scheme 1: Synthesis of 1,2,4,6,8,9-hexasila[10]crown-4 (**28**).

Novel bicyclic Trisiloxanes

The second part of this work focused on the preparation of novel bicyclic siloxanes starting from $\text{ClSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiCl}$ ^[91] and $\text{TfOSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiOTf}$ ^[91]. On the way to these inorganic cryptands, the branched tetrasilanes $\text{BrSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**29**) and $\text{ISi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**30**) were isolated. Compared to $\text{ClSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$,^[92] there are no large structural differences, so that the influence of the halogen atom on the quaternary silicon atom on the structure is small. The substitution on the bridgehead atom of $\text{ClSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiCl}$ or $\text{TfOSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiOTf}$ by salt metathesis led to no reaction or decomposition of the cryptands. Also, the use of different bases such as NH_3 , KOH or BenzylK showed the same results. However, using Si-Mes-PK as base, the novel bicyclic siloxane $\text{Si-Mes-PSi}(\text{Me})_2\text{Si}\{\mu\text{-(O}(\text{SiMe}_2)_2\text{)}_2\mu\text{-(O)}\}\text{SiSi}(\text{Me})_2\text{PSi-Mes}$ (**31**) was obtained. Its bicyclic structure consists of two Si_4O_2 -six-membered rings and thus differs from the starting material $\text{ClSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiCl}$. With this result it can be seen that, before there is a substitution on the silicon bridgehead atom of $\text{ClSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiCl}$, cleavage of an Si-O-Si bond takes place. One explanation for this observation may be that a reaction by

a S_N2 mechanism is hindered because of an impossible backside attack. However, reactions with $\text{ClSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiCl}$, which should proceed by a S_N1 mechanism, led to no reaction or decomposition. These results indicate that the compound $\text{ClSi}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{SiCl}$ contains one of the most stable known Si-Cl bonds.

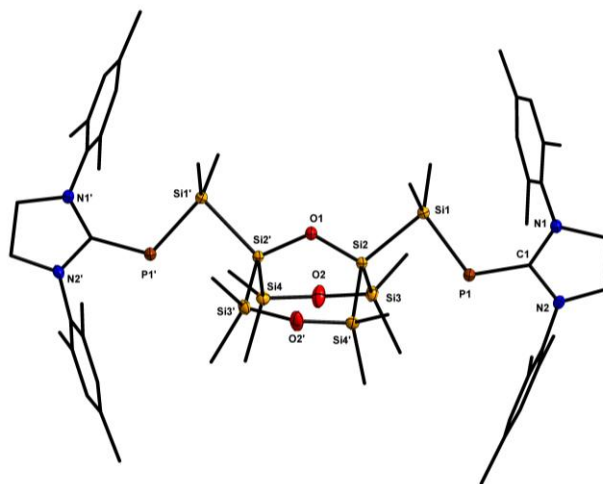


Figure 3: Molecular structure of $\text{SiMe}_2\text{PSi}(\text{Me})_2\text{Si}\{\mu\text{-(O}(\text{SiMe}_2)_2)_2\mu\text{-(O)}\}\text{SiSi}(\text{Me})_2\text{PSiMe}_2$ (**31**) in the crystal.

6. Experimentaltteil

6.1 Arbeitstechnik & analytische Messmethoden

6.1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Stoffe wurden die Arbeitsschritte unter Exklusion von Sauerstoff und Wasser mittels Schlenktechnik in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach gängigen Methoden frisch getrocknet und destilliert, sowie unter einer Argon der Firma *Praxair* mit Reinheit 5.0 gelagert.^[158]

Zur Einwaage, Lagerung bzw. Vorbereitung für Analysemethoden (NMR-, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse) wurde eine Glovebox des Typs *Labstar* der Firma *MBraun* verwendet.

6.1.2 Analytische Messmethoden

Infrarotspektroskopie

Die FT-IR Spektren wurden an einem *Alpha ATR-FT-IR-Spektrometer* der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Messung der Spektren erfolgte an Reinsubstanzen. Die Intensitäten der Absorptionsbanden werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: w = schwach, m = mittel, s = stark.

Kernresonanzspektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte durch die Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg an den Geräten *AV II HD 250*, *AV II 300*, *AV III HD 300*, *AV III 500* und *AV III HD 500* der Firma *Bruker*. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und wird auf die folgenden Standards bezogen.

Tabelle 23: Verwendete Standards der verschiedenen NMR-spektroskopischen Kerne.

Kern	Standard
^1H	SiMe_4 (1%) in CDCl_3
^{13}C	SiMe_4 (1%) in CDCl_3
^{19}F	CFCl_3
^{29}Si	SiMe_4 (1%) in CDCl_3
^{31}P	H_3PO_4 (85%) in D_2O
^{119}Sn	SnMe_4 (90%) in C_6D_6

Die Signalmultiplizität bzw. -form ist durch s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett), br (breites Signal) und m (Multipllett) gekennzeichnet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *MestReNova Version 9.0*.^[159]

Mikroelementaranalyse

Die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel wurde in der Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg in gepressten Zinntiegeln durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät *CHN(S)-Analysator vario Micro Cube* der Firma *Elementar* durchgeführt. Die Angaben werden in Gewichtsprozent aufgeführt.

Kristallstrukturanalyse

Die Durchführung der Analyse der Kristallstrukturen erfolgte durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Hierfür wurde ein Teil der Proben mittels eines *fixed chi*-Flächendetektorsystems *Bruker-AXS D8 Quest* (Mo-K α -Quelle, 0.71073 Å Wellenlänge) untersucht. Ein weiterer Teil der Kristalle wurde mit dem *Stadi Vari* System der Firma *STOE* (Cu-K α -Quelle, 0.154186 Å Wellenlänge, bzw. ebenfalls Mo-K α -Quelle) detektiert. Ein kleiner Teil der Proben wurde durch die Doktoranden *F. Dankert*, *B. Peters* und *C. Ritter* auf dem Gerät *IPDS (2T)* der Firma *STOE* (Mo-K α -Quelle) gemessen. Für jegliche Proben wurde der jeweilige Kristall in perfluoriertem Öl unter Schutzgasatmosphäre auf den Goniometerkopf angebracht. Die Strukturlösung und –verfeinerung wurde mit dem *Olex2*-Softwarepaket unter Verwendung von *ShelXS*- bzw. *ShelXL*-Algorithmen durchgeführt.^[160,161] Die Berechnung der Wasserstoffatome an organischen Substituenten erfolgte auf idealisierte Positionen. Die heteroatomgebundenen H-Atome hingegen, die anhand ihrer Elektronendichte auf der Differenzfourier-Karte aufgezeigt wurden, wurden auf diesen Positionen verfeinert. Sofern nicht anders erwähnt, wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Kristallstrukturen wurden mit Hilfe der Software *Diamond 4.0* dargestellt.^[100]

Quantenchemische Berechnungen

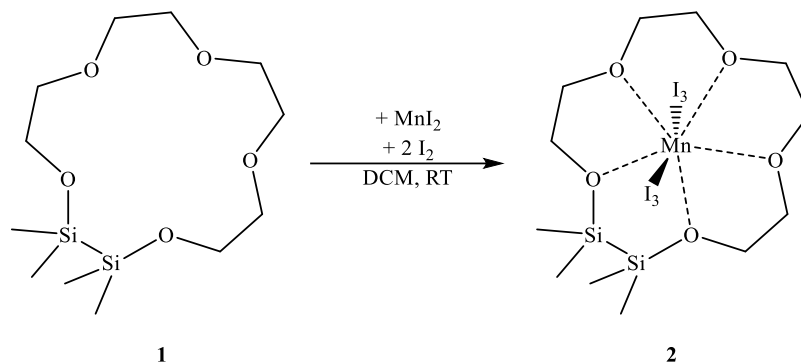
Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm *TURBOMOLE software suite* (NBO Version 6.0) unter Verwendung der Basissätze BP86/def2-QZVPPD (Verbindung **15** und **16**) bzw. BP86/def2-TZVPPD (Verbindungen **20**, **22** und **24**) durchgeführt.^[121–126] Die Auswertung und Darstellung der höchstbesetzten Molekülorbitale erfolgte mit den Programmen *TmoleX* (Verbindung **15** und **16**) und *gOpenMole* (Verbindungen **20**, **22** und **24**).^[162,163]

6.1.3 Eingesetzte Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten Edukte I₂, MnI₂, CoCl₂, Li, InCl, TiCl, GaCl₃, GeCl₂·Dioxan, SnCl₂, PbBr₂, PbI₂, AsCl₃, SbCl₃, BiCl₃, Me₃SiOTf, HOTf, HCB₃, HCl₃, SIMesPK^[156], Si₂Me₄Cl₂, NEt₃, Ethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, PhSiCl₃, Me₂HSiCl, HSiCl₃ und PhSiMe₂Cl standen im Arbeitskreis zur Verfügung. Die verwendeten Verbindungen 1,2-Disila[18]Krone-6^[94], 1,2-Disila[15]Krone-5^[94], 1,2,7,8-Tetrasila[12]Krone-4^[94], 1,2,4,5-Tetrasila[12]Krone-4^[97], 1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]Krone-5^[98], O(Si₂Me₄Cl)₂^[97], O(SiMe₂OH)₂^[140], PhSi(SiMe₂H₃)^[164], HSi(SiMe₂Ph₃)^[92], Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Cl^[91] wurden nach leicht modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

6.2 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Übergangsmetallverbindungen

6.2.1 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**2**)



0.18 g MnI_2 (0.58 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL DCM suspendiert. 0.18 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.58 mmol, 1.00 eq), gelöst in 4 mL DCM, werden langsam hinzugegeben. Nach zehn Min. Rühren werden 0.30 g I_2 (1.10 mmol, 2.00 eq) hinzugegeben. Die braun-gelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der braune Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Es können 0.39 g (0.32 mmol, 55%) braunes Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Lagern bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von roten Nadeln.

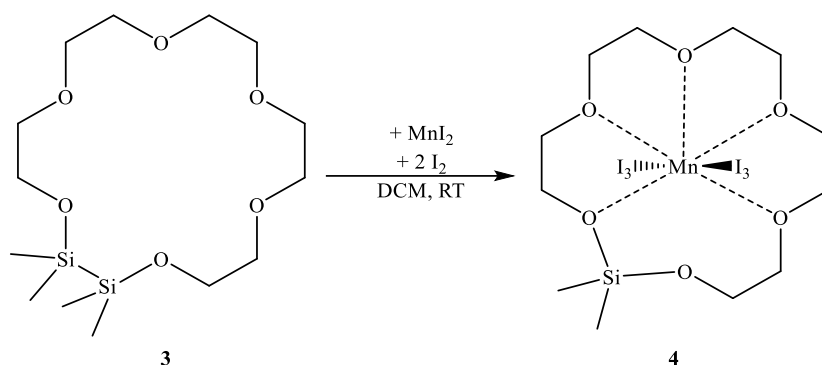
Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{12}H_{28}I_6MnO_5Si_2 \cdot H_2CCl_2$: **C**: 12.91% **H**: 2.50%.

gef. [%] für $C_{12}H_{28}I_6MnO_5Si_2 \cdot H_2CCl_2$: **C**: 13.14% **H**: 2.61%.

IR (Feststoff): $\nu / \text{cm}^{-1} = 2929$ (w), 2875 (w), 1463 (m), 1350 (w), 1245 (m), 1108 (m), 1085 (s), 1052 (m), 1028 (m), 957 (m), 932 (s), 869 (m), 836 (m), 810 (m), 793 (m), 773 (s), 739 (m), 721 (m), 662 (m), 640 (m), 530 (w), 460 (w).

6.2.2 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1\text{-Sila}[17]\text{Krone-6})]$ (**4**)



0.15 g MnI_2 (0.48 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL DCM suspendiert. 0.17 g 1,2-Disila[18]Krone-6 (0.48 mmol, 1.00 eq) gelöst in 4 mL DCM werden langsam hinzutropft. Nach zehn min Rühren werden 0.24 g I_2 (0.95 mmol, 2.00 eq) hinzugegeben. Die braun-gelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der braune Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Es können 0.31 g Produkt (0.28 mmol, 59%) Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Kühlen auf $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von braunen Blöcken.

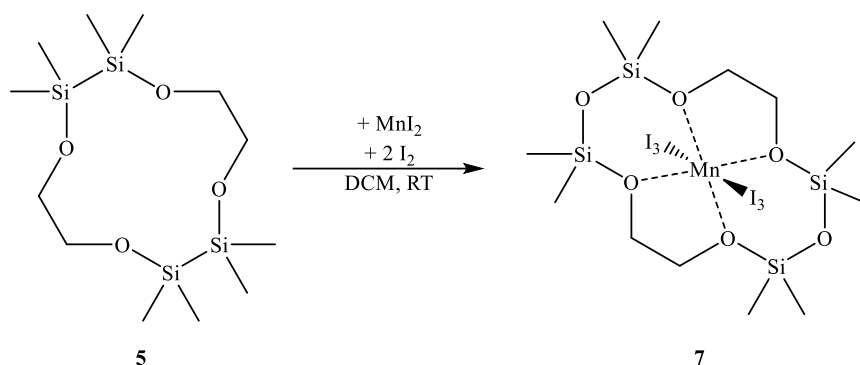
Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{12}H_{26}I_4MnO_6Si \cdot H_2CCl_2$: **C**: 16.58% **H**: 3.00%.

gef. [%] für $C_{12}H_{26}I_4MnO_6Si \cdot H_2CCl_2$: **C**: 16.06% **H**: 2.98%.

IR (solid): $\nu / \text{cm}^{-1} = 2934$ (w), 2874 (w), 1462 (m), 1350 (w), 1339 (w), 1291 (w), 1265 (m), 1244 (m), 1145 (m), 1105 (m), 1085 (s), 1058 (s), 1029 (m), 948 (m), 919 (m), 869 (w), 826 (w), 796 (m), 774 (s), 713 (m), 616 (w), 531 (m).

6.2.3 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,3,8,10\text{-tetrasila[14]Krone-6})]$ (7)



0.09 g MnI_2 (0.29 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL DCM suspendiert. 0.10 g 1,2,7,8-Tetrasila[12]Krone-4 (0.29 mmol, 1.00 eq), gelöst in 4 mL DCM, werden langsam hinzuge tropft. Nach zehn min Rühren werden 0.15 g I_2 (0.57 mmol, 2.00 eq) hinzugegeben. Die braun-gelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der braune Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Es können 0.17 g (0.14 mmol, 48%) braunes Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Kühlen auf $-32\text{ }^{\circ}C$ führt nach drei Tagen zum Erhalt von Kristallen in Form von braunen Blöcken.

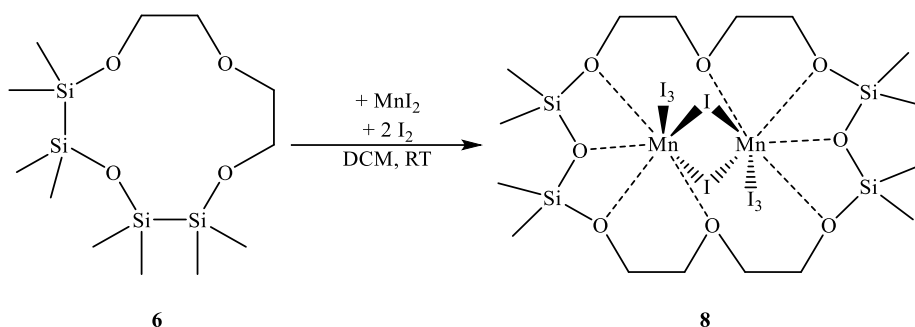
Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{12}H_{32}I_6MnO_6Si_4$: **C**: 12.00% **H**: 2.69%.

gef. [%] für $C_{12}H_{32}I_6MnO_6Si_4$: **C**: 12.06% **H**: 2.64%.

IR (Feststoff): $\nu / \text{cm}^{-1} = 2960$ (w), 2933 (w), 1452 (w), 1395 (w), 1364 (w), 1259 (m), 1121 (m), 1104 (m), 1056 (s), 1021 (m), 950 (s), 920 (m), 885 (w), 810 (s), 726 (m), 679 (m), 547 (w), 485 (m).

6.2.4 Synthese von $[(I_3)_2(\mu-I Mn)_2(1,3,11,13\text{-tetrasila}[20]\text{Krone-8})]$ (**8**)



0.11 g MnI_2 (0.37 mmol, 1.00 eq) werden in 5 mL DCM suspendiert. 0.13 g 1,2,4,5-Tetrasila[12]Krone-4 (0.37 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL DCM, werden langsam hinzuge tropft. Nach zehn min Rühren werden 0.19 g I_2 (0.74 mmol, 2.00 eq) hinzugegeben. Die braun-gelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der braune Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Das Produkt wird in kristallinen Ausbeuten erhalten. Das Lösen des Feststoffes in DCM sowie folgendes Kühlen auf $-32\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur führt nach kurzer Zeit zum Erhalt von Kristallen in Form von roten Nadeln.

Elementaranalyse:

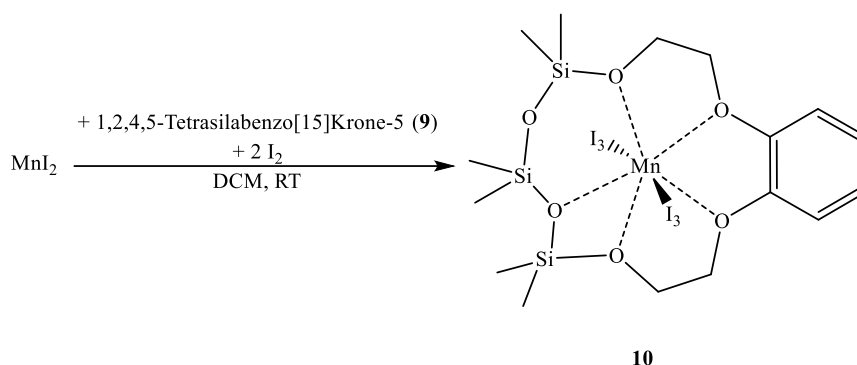
ber. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{I}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{Si}_4$: **C**: 10.38% **H**: 2.18%.

gef. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{I}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{Si}_4$: **C**: 13.75% **H**: 2.55%.*

IR (Feststoff): $\nu / \text{cm}^{-1} = 3298 \text{ (w)}, 2952 \text{ (m)}, 2885 \text{ (m)}, 1648 \text{ (w)}, 1458 \text{ (m)}, 1354 \text{ (w)}, 1261 \text{ (s)}, 1051 \text{ (s)}, 940 \text{ (s)}, 807 \text{ (s)}, 741 \text{ (m)}, 515 \text{ (w)}$.

*Da neben dem Produkt weitere Nebenprodukte erhalten wurden, die nicht voneinander trennbar waren, konnte keine Elementaranalyse mit ausreichender Güte erhalten werden.

6.2.5 Synthese von $[(I_3)_2Mn(1,3,5\text{-trisila}[15]\text{Krone-6})]$ (**10**)



0.08 g MnI_2 (0.25 mmol, 1.00 eq) werden in 5 mL DCM suspendiert. 0.11 g 1,2,4,5-Tetrasilabenzo[15]Krone-5 (0.25 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL DCM, werden langsam hinzugegeben. Nach zehn min Rühren werden 0.13 g I_2 (0.5 mmol, 2.00 eq) hinzugegeben. Die braun-gelbe Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der braune Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Es können 0.16 g (0.13 mmol, 51%) Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Kühlen auf 6 °C führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von braunen Blöcken.

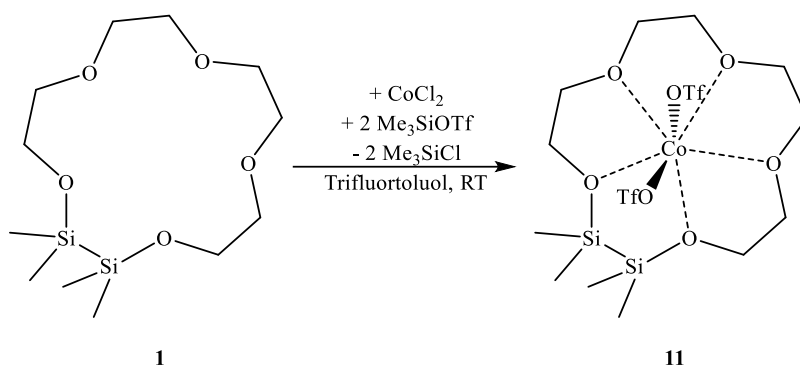
Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{16}H_{30}I_7MnO_6Si_3$: **C**: 14.28% **H**: 2.25%.

gef. [%] für $C_{16}H_{30}I_7MnO_6Si_3$: **C**: 14.65% **H**: 2.36%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2956 (w), 2933 (w), 1596 (w), 1498 (m), 1451 (m), 1406 (w), 1320 (w), 1261 (m), 1248 (m), 1188 (m), 1124 (m), 1109 (m), 1067 (m), 1033 (m), 1001 (m), 960 (m), 930 (m), 857 (m), 839 (m), 809 (s), 794 (s), 730 (s), 657 (m), 604 (w), 585 (m), 536 (m), 484 (m), 445 (w), 433 (w).

6.2.6 Synthese von [(OTf)₂Co(1,2-disila[15]Krone-5)] (**11**)

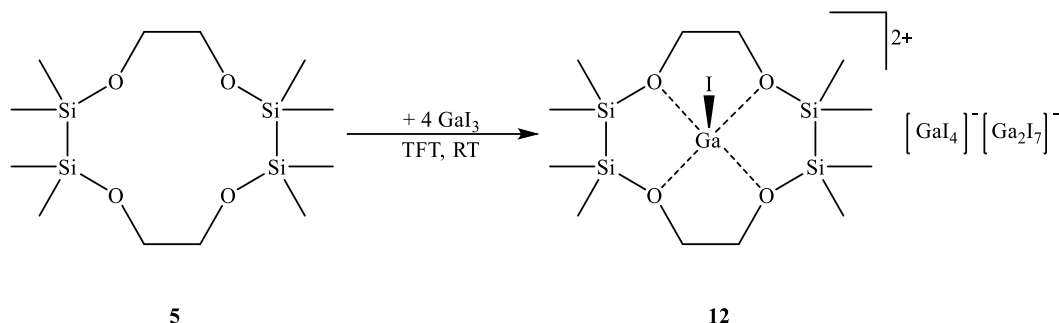


0.05 g CoCl_2 (0.35 mmol, 1.17 eq) werden in 4 mL Trifluortoluol suspendiert. 0.92 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.30 mmol, 1.00 eq), gelöst in 4 mL Trifluortoluol, werden langsam hinzuge tropft. Die blaue Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend werden 0.12 mL Me_3SiOTf (0.66 mmol, 2.21 eq) hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird 45 min gerührt und daraufhin zentrifugiert. Das Zentrifugat wird entnommen und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend getrocknet. Es können 0.06 g (0.009 mmol, 3%) blaues Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in Trifluortoluol und anschließendes Kühlen auf 6 °C führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von blauen Nadeln.

IR (Feststoff): $\nu / \text{cm}^{-1} = 2956 \text{ (w)}, 2897 \text{ (w)}, 1477 \text{ (w)}, 1358 \text{ (w)}, 1308 \text{ (m)}, 1234 \text{ (m)}, 1217 \text{ (m)}, 1165 \text{ (m)}, 1082 \text{ (m)}, 1061 \text{ (m)}, 1025 \text{ (s)}, 962 \text{ (m)}, 940 \text{ (m)}, 895 \text{ (m)}, 840 \text{ (w)}, 818 \text{ (m)}, 797 \text{ (m)}, 775 \text{ (m)}, 759 \text{ (m)}, 737 \text{ (m)}, 630 \text{ (s)}, 585 \text{ (m)}, 569 \text{ (m)}, 511 \text{ (m)}, 466 \text{ (w)}$.

6.3 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 13-Verbindungen

6.3.1 Synthese von $[\text{IGa}(1,2,7,8\text{-tetrasila}[12]\text{Krone-4})][\text{GaI}_4][\text{Ga}_2\text{I}_7]$ (**12**)



0.96 g GaI_3 (2.12 mmol, 5.00 eq) werden in 5 mL Trifluortoluol suspendiert. 0.15 g 1,2,7,8-Tetrasila[12]Krone-4 (0.43 mmol, 1.00 eq), gelöst in 3 mL Trifluortoluol, werden langsam zur gelben Suspension hinzugegeben. Nach 30 min wird das Lösungsmittel entfernt, der farblose Rückstand in DCM aufgenommen und die Suspension anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der farblose Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Es können 0.41 g (0.19 mmol, 44%) farbloser Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Kühlen auf 6 °C führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Nadeln.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 3.22 (m, 4H, CH_2), 0.28 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 65.1 (s, CH_2), -2.3 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 23.4 (s, SiMe_2).

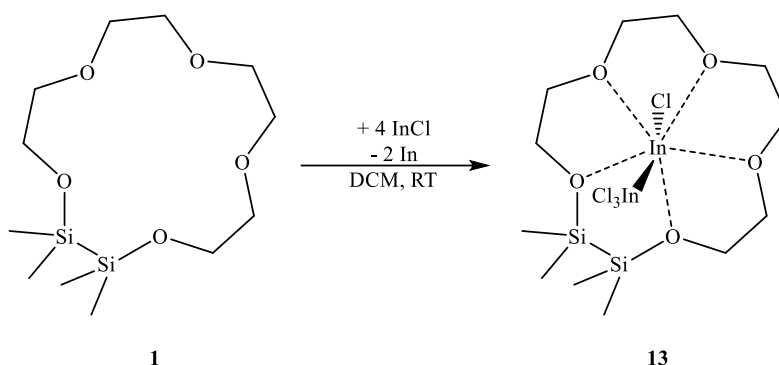
Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Ga}_4\text{I}_{12}\text{O}_4\text{Si}_4$: **C**: 6.69% **H**: 1.50%.

gef. [%] für $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Ga}_4\text{I}_{12}\text{O}_4\text{Si}_4$: **C**: 6.96% **H**: 1.49%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2956 (w), 2889 (w), 1454 (m), 1345 (w), 1260 (m), 1241 (w), 1107 (w), 1058 (m), 1032 (s), 995 (m), 897 (s), 834 (m), 791 (s), 698 (s), 674 (m), 656 (w), 588 (w), 576 (w), 530 (w), 480 (m), 420 (m).

6.3.2 Synthese von $[\text{Cl}_3\text{InIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{Cl}]$ (**13**)



0.36 g InCl_3 (2.39 mmol, 6.00 eq) werden in 5 mL DCM suspendiert. 0.12 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.40 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL DCM, werden langsam zur gelben Suspension hinzuge tropft. Die nach 20 min farblose Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend wird der metallische Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der farblose Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Es können 0.21 g (0.29 mmol, 73%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Lagern bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Blöcken.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 4.09 (m, 4H, CH_2), 4.08 (s, 2H, CH_2), 3.91 (m, 8H, CH_2), 3.04 (s, 2H, CH_2), 0.46 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 70.4 (s, CH_2), 69.3 (s, CH_2), 69.0 (s, CH_2), 62.7 (s, CH_2), -0.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 21.0 (s, SiMe_2).

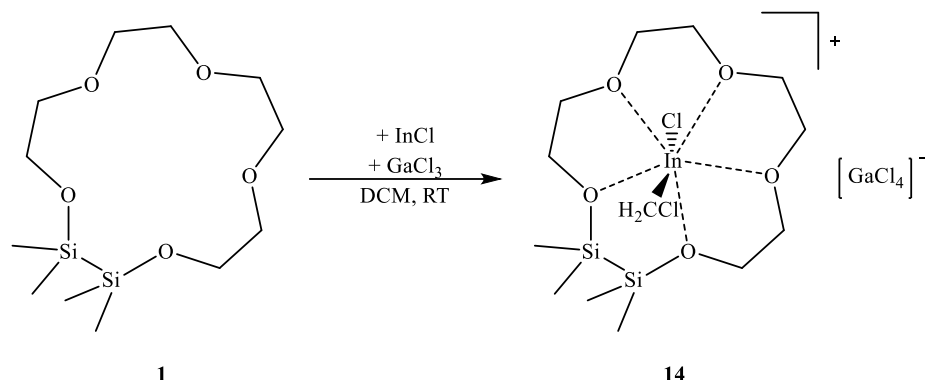
Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{In}_2\text{O}_5\text{Si}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{CCl}_2$: **C**: 20.78% **H**: 4.05%.

gef. [%] für $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{In}_2\text{O}_5\text{Si}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{CCl}_2$: **C**: 20.72% **H**: 4.06%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2943 (w), 2882 (w), 1464 (w), 1350 (w), 1273 (w), 1249 (m), 1070 (s), 1043 (s), 1025 (m), 951 (s), 926 (s), 909 (m), 866 (w), 836 (m), 813 (m), 792 (m), 774 (s), 714 (s), 666 (w), 637 (w), 522 (w), 448 (w).

6.3.3 Synthese von $[\text{H}_2\text{CClIn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})\text{Cl}][\text{GaCl}_4]$ (**14**)



0.06 g InCl (0.41 mmol, 1.00 eq) und 0.07 g GaCl₃ (0.41 mmol, 1.00 eq) werden in 5 mL DCM suspendiert. 0.13 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.41 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL DCM, werden langsam zur gelben Suspension hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend wird der gebildete graue Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet. Es können 0.19 g (0.26 mmol, 63%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Überschieben mit *n*-Pentan bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Blöcken.

¹H-NMR 300.13 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 3.95 (m, 8H, CH₂), 3.88 (m, 4H, CH₂), 3.03 (s, 4H, CH₂), 0.47 (s, 12H, Si(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR 75.47 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 70.5 (s, CH₂), 69.6 (s, CH₂), 69.3 (s, CH₂), 63.4 (s, CH₂), -1.1 (s, Si(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR 99.38 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 23.3 (s, SiMe₂).

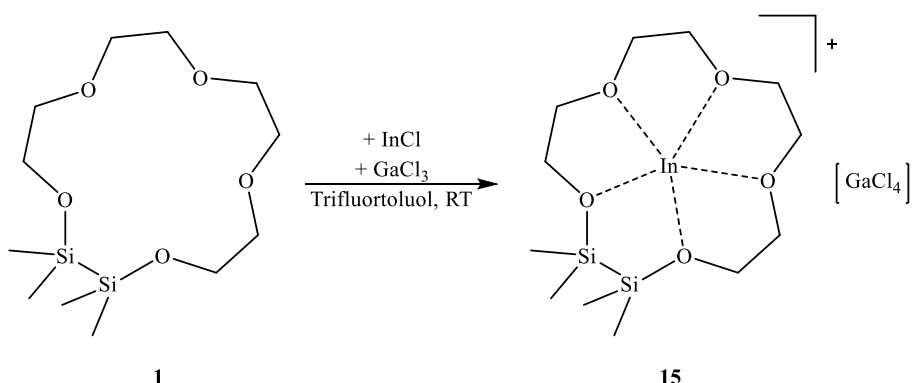
Elementaranalyse:

ber. [%] für C₁₃H₃₀Cl₆GaInO₅Si₂: **C**: 21.69% **H**: 4.20%.

gef. [%] für C₁₃H₃₀Cl₆GaInO₅Si₂: **C**: 21.73% **H**: 4.28%.

IR (Feststoff): ν / cm⁻¹ = 2941 (w), 2881 (w), 1465 (m), 1350 (w), 1284 (w), 1270 (w), 1254 (m), 1241 (m), 1120 (w), 1101 (m), 1079 (s), 1043 (s), 1024 (m), 959 (s), 949 (m), 927 (s), 911 (m), 868 (w), 837 (m), 811 (m), 794 (m), 775 (s), 722 (s), 667 (m), 493 (m), 455 (w).

6.3.4 Synthese von [In(1,2-disila[15]Krone-5)][GaCl₄] (**15**)



0.97 g InCl (0.65 mmol, 1.00 eq) und 0.11 g GaCl₃ (0.65 mmol, 1.00 eq) werden in 5 mL Trifluortoluol suspendiert. 0.11 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.65 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL Trifluortoluol, werden langsam zur grünen Suspension hinzugegeben. Die nun schwarze Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend wird der grün-graue Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und der erhaltene gelbe Feststoff getrocknet. Es können 0.30 g (0.47 mmol, 73%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in Trifluortoluol und anschließendes Übersichten mit *n*-Pentan bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von gelblichen Plättchen.

¹H-NMR 300.13 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 4.08 – 3.93 (m, 16H, CH₂), 0.52 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.47 (s, 6H, Si(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR 75.47 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 70.4 (s, CH₂), 69.5 (s, CH₂), 69.2 (s, CH₂), 63.3 (s, CH₂), -0.9 (s, Si(CH₃)₂), -1.1 (s, Si(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR 99.38 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 23.4 (s, SiMe₂).

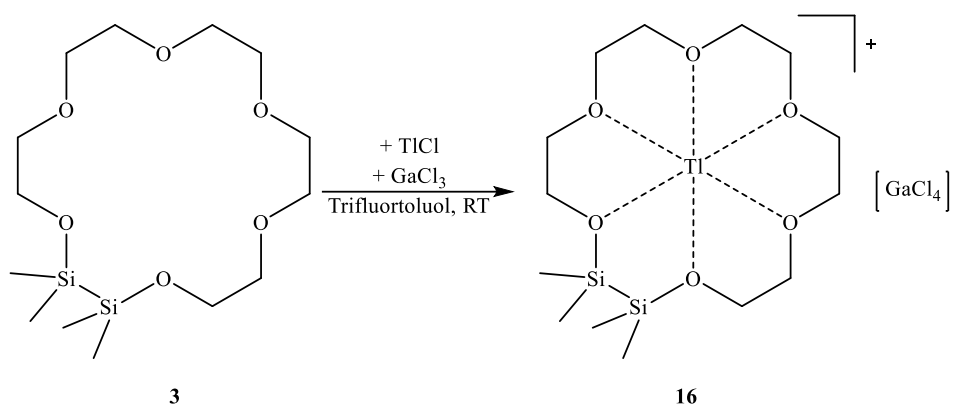
Elementaranalyse:

ber. [%] für C₁₂H₂₈Cl₄GaInO₅Si₂: C: 22.70% H: 4.45%.

gef. [%] für C₁₂H₂₈Cl₄GaInO₅Si₂: C: 22.78% H: 4.41%.

IR (Feststoff): ν / cm⁻¹ = 2918 (w), 2875 (w), 1467 (w), 1351 (w), 1276 (w), 1245 (s), 1122 (m), 1102 (s), 1085 (m), 1057 (s), 1041 (s), 952 (s), 926 (s), 867 (m), 843 (m), 816 (s), 794 (m), 770 (s), 710 (s), 654 (m), 624 (w), 519 (w), 452 (w).

6.3.5 Synthese von [Ti(1,2-disila[18]Krone-6)][GaCl₄] (**16**)



0.34 g TiCl₄ (1.41 mmol, 3.00 eq) werden in 5 mL Trifluorotoluol suspendiert. 0.17 g 1,2-Disila[18]Krone-6 (0.47 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL Trifluorotoluol, werden langsam zur farblosen Suspension hinzuge tropft. Die Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend werden 0.08 g GaCl₃ (0.47 mmol, 1.00 eq) hinzugegeben. Die nun grüne Suspension wird über Nacht gerührt und der entstandene graue Feststoff anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und das erhaltene Öl getrocknet. Es können 0.18 g (0.23 mmol, 49%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Öl kristallisiert nach mehreren Tagen in Form von farblosen Stäbchen.

¹H-NMR 300.13 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 3.77 (m, 4H, CH₂), 3.69 (br s, 12H, CH₂), 3.61 (s, 4H, CH₂), 0.31 (s, 12H, Si(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR 75.47 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 73.2 (s, CH₂), 70.6 (s, CH₂), 70.5 (s, CH₂), 70.5 (s, CH₂), 62.6 (s, CH₂), -0.8 (s, Si(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR 99.38 MHz, CD₂Cl₂: δ / ppm = 13.8 (s, SiMe₂).

Elementaranalyse:

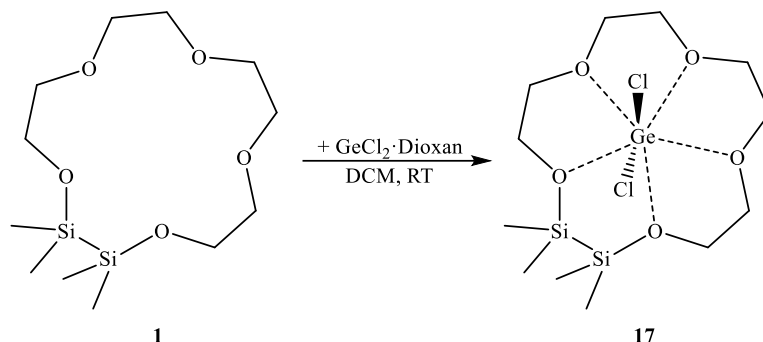
ber. [%] für C₁₄H₃₂Cl₄GaTiO₆Si₂: C: 21.88% H: 4.20%.

gef. [%] für C₁₄H₃₂Cl₄GaTiO₆Si₂: C: 22.13% H: 4.07%.

IR (Feststoff): ν / cm⁻¹ = 2911 (m), 2879 (m), 1469 (w), 1452 (w), 1352 (m), 1291 (w), 1246 (m), 1094 (s), 1075 (s), 1056 (s), 957 (s), 925 (m), 831 (m), 818 (s), 791 (s), 765 (s), 735 (s), 688 (w), 632 (m).

6.4 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 14-Verbindungen

6.4.1 Synthese von $[\text{Cl}_2\text{Ge}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**17**)



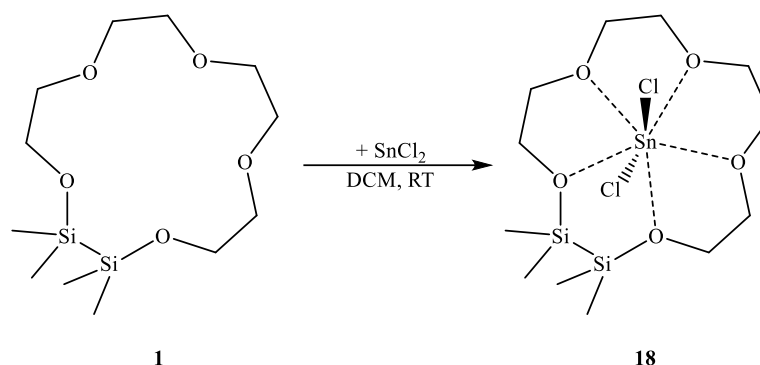
0.47 g $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ (2.03 mmol, 2.00 eq) werden in 5 mL DCM suspendiert. 0.31 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (1.01 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL DCM, werden langsam hinzutropft. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend wird der farblose Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und das erhaltene Öl getrocknet. Es können 0.27 g (0.60 mmol, 59%) farbloses Produkt erhalten werden.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 4.04 (s, 8H, CH_2), 3.96 (s, 8H, CH_2), 0.44 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 72.1 (s, CH_2), 69.8 (s, CH_2), 69.6 (s, CH_2), 62.4 (s, CH_2), -1.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 21.0 (s, SiMe_2).

6.4.2 Synthese von $[\text{Cl}_2\text{Sn}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})]$ (**18**)



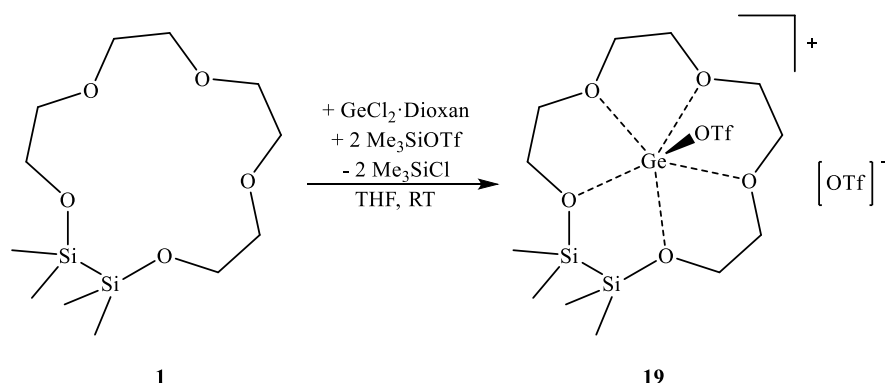
0.13 g SnCl_2 (0.71 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL DCM suspendiert. 0.22 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.71 mmol, 1.00 eq), gelöst in 4 mL DCM, werden langsam hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend wird der farblose Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und das erhaltene Öl getrocknet. Es können 0.20 g (0.40 mmol, 57%) farbloses Produkt erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 3.98 (m, 4H, CH_2), 3.93 (m, 8H, CH_2), 3.75 (s, 4H, CH_2), 0.41 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 71.4 (s, CH_2), 69.7 (s, CH_2), 69.3 (s, CH_2), 63.0 (s, CH_2), -0.3 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 20.0 (s, SiMe_2).

6.4.3 Synthese von [TfOGe(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**19**)



0.18 g $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (0.78 mmol, 1.00 eq) werden in 2 mL THF gelöst. 0.23 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.75 mmol, 0.96 eq) und 0.27 mL Me_3SiOTf (1.49 mmol 1.91 eq) werden in 2 mL THF gelöst und hinzugegeben. Nach 45 min werden 4 mL Pentan zu der braunen Lösung gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird abdekantiert und der Rückstand zwei Mal mit je 2 mL DEE gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet und es können 0.05 g (0.07 mmol, 9%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Lagern bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 4.04 (s, 8H, CH_2), 3.98 (s, 8H, CH_2), 0.44 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 72.1 (s, CH_2), 69.8 (s, CH_2), 69.6 (s, CH_2), 62.4 (s, CH_2), -1.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 21.0 (s, SiMe_2).

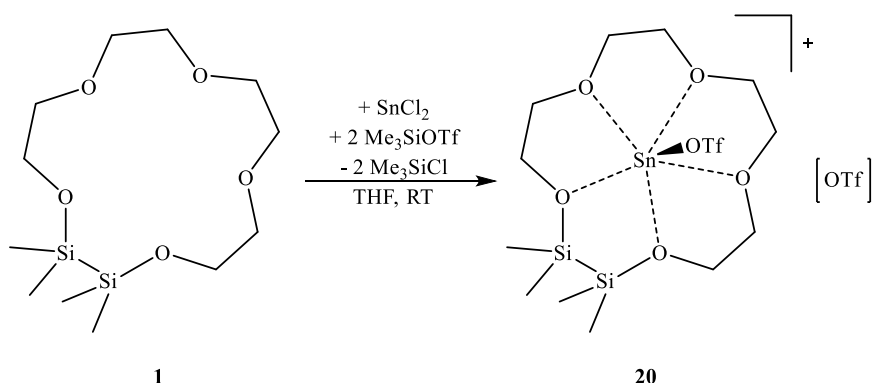
Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{Ge}_1\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Si}_2$: **C**: 24.75% **H**: 4.16%.

gef. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{Ge}_1\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Si}_2$: **C**: 24.69% **H**: 4.08%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2946 (w), 2890 (w), 1473 (w), 1404 (w), 1339 (m), 1277 (m), 1197 (m), 1174 (m), 1154 (m), 1073 (m), 1053 (m), 1028 (m), 991 (m), 953 (m), 868 (w), 820 (m), 802 (m), 778 (m), 720 (m), 665 (w), 630 (s), 585 (w), 572 (m), 516 (m), 504 (m), 452 (w), 410 (w).

6.4.4 Synthese von [TfOSn(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**20**)



0.13 g SnCl_2 (0.69 mmol, 1.00 eq) werden in 2 mL THF suspendiert. 0.21 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.68 mmol, 1.00 eq) und 0.25 mL Me_3SiOTf (1.38 mmol 2.00 eq) werden in 2 mL THF gelöst und hinzugegeben. Nach 45 min werden 4 mL Pentan zu der braunen Lösung gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird abdekantiert und der Rückstand zwei Mal mit je 2 mL DEE gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet und es können 0.29 g (0.40 mmol, 58%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Lagern bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Nadeln.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 4.03 (m, 8H, CH_2), 4.01 (m, 4H, CH_2), 3.96 (s, 4H, CH_2), 0.45 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 319.6$ Hz, CF_3), 71.5 (s, CH_2), 69.7 (s, CH_2), 69.3 (s, CH_2), 62.6 (s, CH_2), -0.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR 235.33 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -78.6 (s, CF_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 20.9 (s, SiMe_2).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR 111.81 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -1348.9 (s, SnOTf_2).

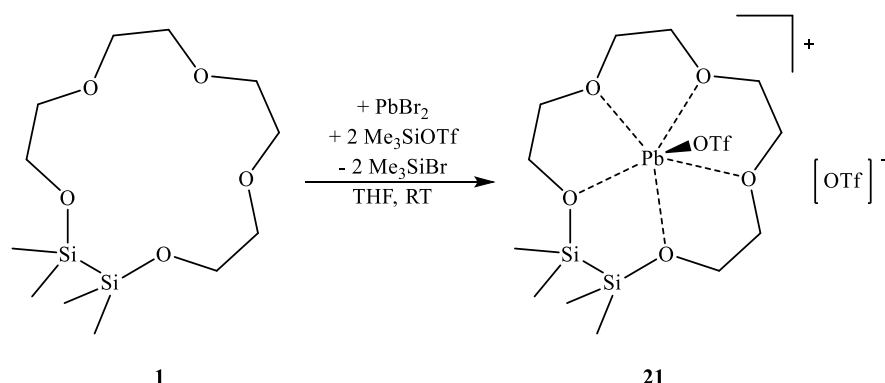
Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Si}_2\text{Sn}$: **C**: 23.18% **H**: 3.89%.

gef. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Si}_2\text{Sn}$: **C**: 23.05% **H**: 3.88%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2953 (s), 2886 (s), 1470 (s), 1454 (s), 1310 (m), 1275 (m), 1252 (m), 1232 (m), 1209 (s), 1175 (m), 1149 (m), 1104 (w), 1073 (m), 1045 (m), 1019 (s), 946 (m), 913 (m), 894 (m), 869 (w), 841 (w), 816 (m), 755 (w), 703 (m), 663 (w), 631 (s), 571 (m), 515 (m), 450 (w).

6.4.5 Synthese von [TfOPb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**21**)



0.27 g PbBr_2 (0.74 mmol, 1.00 eq) werden in 2 mL THF suspendiert. 0.21 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.68 mmol, 0.92 eq) und 0.25 mL Me_3SiOTf (1.39 mmol 1.88 eq) werden in 2 mL THF gelöst und hinzugegeben. Nach 45 min werden 4 mL Pentan zu der grauen Suspension gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird abdekantiert und der Rückstand zwei Mal mit je 2 mL DEE gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet und es können 0.46 g (0.57 mmol, 77%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Überschieben mit erst Benzol und folgend *n*-Pentan bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Nadeln.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 4.03 (m, 4H, CH_2), 3.96 (m, 8H, CH_2), 3.89 (s, 4H, CH_2), 0.44 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 121.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 319.2$ Hz, CF_3), 72.4 (s, CH_2), 70.4 (s, CH_2), 69.7 (s, CH_2), 63.1 (s, CH_2), -0.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR 235.33 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -78.6 (s, CF_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 21.2 (s, SiMe_2).

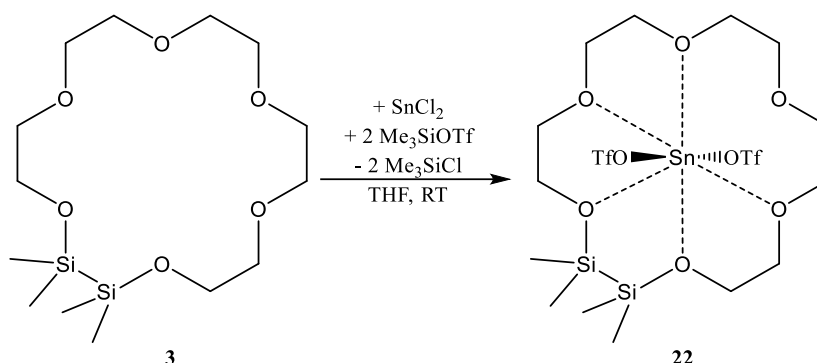
Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_{11}\text{PbS}_2\text{Si}_2$: **C**: 20.66% **H**: 3.47%.

gef. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_{11}\text{PbS}_2\text{Si}_2$: **C**: 20.61% **H**: 3.82%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2955 (w), 2887 (w), 1470 (w), 1352 (w), 1255 (m), 1237 (s), 1221 (s), 1157 (s), 1110 (w), 1094 (m), 1070 (m), 1051 (m), 1022 (s), 948 (m), 924 (m), 908 (m), 867 (w), 841 (m), 815 (m), 794 (m), 774 (m), 757 (w), 712 (m), 660 (w), 627 (s), 576 (m), 512 (m), 468 (w), 451 (w), 436 (w), 417 (w).

6.4.6 Synthese von [(TfO)₂Sn(1,2-disila[18]Krone-6)] (**22**)



0.10 g SnCl_2 (0.53 mmol, 1.00 eq) werden in 2 mL THF suspendiert. 0.17 g 1,2-Disila[18]Krone-6 (0.48 mmol, 0.91 eq) und 0.18 mL Me_3SiOTf (0.99 mmol 1.87 eq) werden in 2 mL THF gelöst und hinzugegeben. Nach 45 min werden 4 mL Pentan zu der braunen Lösung gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird abdekantiert und der Rückstand zwei Mal mit je 2 mL DEE gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet und es können 0.20 mg (0.26 mmol, 49%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Überschieben mit *n*-Pentan bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Nadeln.

¹H-NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 3.97 (s, 4H, CH_2), 3.91 (m, 12H, CH_2), 3.81 (m, 4H, CH_2), 0.35 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

¹³C{¹H}-NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 319.4$ Hz, CF_3), 73.7 (s, CH_2), 70.8 (s, CH_2), 70.3 (s, CH_2), 69.9 (s, CH_2), 62.4 (s, CH_2), -0.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

¹⁹F{¹H}-NMR 235.33 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -78.6 (s, CF_3).

²⁹Si{¹H}-NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 16.9 (s, SiMe_2).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR 111.81 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -1301.7 (s, SnOTf_2).

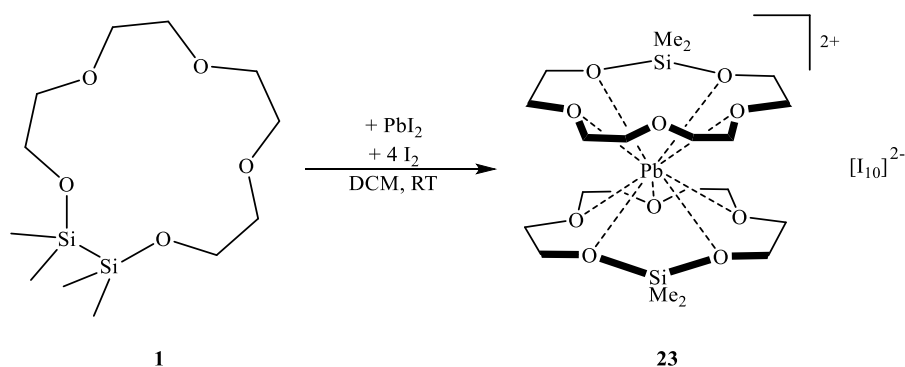
Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Si}_2\text{Sn}$: C: 24.98% H: 4.19% S: 8.33%.

gef. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Si}_2\text{Sn}$: C: 24.77% H: 4.27% S: 8.19%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2947 (w), 2889 (w), 1469 (w), 1352 (w), 1303 (m), 1250 (w), 1229 (m), 1201 (s), 1161 (m), 1129 (w), 1104 (w), 1085 (m), 1074 (m), 1050 (w), 1007 (s), 945 (m), 916 (w), 902 (m), 868 (w), 838 (w), 816 (m), 795 (m), 776 (m), 759 (w), 711 (m), 659 (w), 631 (s), 573 (m), 514 (m), 460 (w).

6.4.7 Synthese von $[\text{Pb}(\text{1-sila[14]Krone-5})_2][\text{I}_{10}]$ (**23**)



0.25 g PbI_2 (0.54 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL DCM suspendiert. 0.17 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.54 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL DCM gelöst und hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht werden 0.15 g I_2 (0.59 mmol, 1.10 eq) zu der gelben Suspension gegeben. Die Suspension wird eine Stunde gerührt, anschließend wird der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene dunkel braune Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet und es können 0.45 g (0.23 mmol, 42%) braunes Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Kühlen auf $-32\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von braunen Nadeln.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 4.43 (m, 8H, CH_2), 3.96 (m, 4H, CH_2), 3.31 (m, 4H, CH_2), 0.09 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.08 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 73.2 (s, CH_2), 71.1 (s, CH_2), 70.4 (s, CH_2), 62.3 (s, CH_2), 1.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

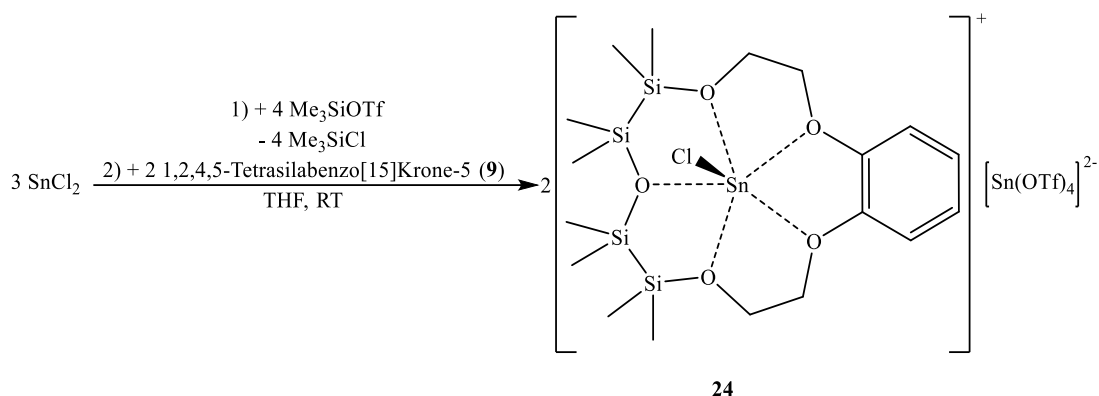
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -19.0 (s, SiMe_2), -21.8 (s, SiMe_2).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{I}_7\text{O}_{10}\text{PbSi}_2$: **C**: 15.05% **H**: 2.78%.

gef. [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{I}_7\text{O}_{10}\text{PbSi}_2$: **C**: 15.26% **H**: 2.85%.

6.4.8 Synthese von $[\text{SnCl}(\text{1,2,4,5-Tetrasilabenz[15]krone-5})]_2[\text{Sn}(\text{OTf})_4]$ (**24**)



0.08 g SnCl_2 (0.42 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL THF suspendiert und 0.15 mL Me_3SiOTf (0.85 mmol 2.00 eq) werden hinzugegeben. Nach 45 min wird das Lösungsmittel entfernt, der erhaltene farblose Feststoff getrocknet und dieser anschließend in 4 mL DCM suspendiert. 0.19 g 1,2,4,5-Tetrasilabenz[15]Krone-5 (0.43 mmol, 1.00 eq) werden in 4 mL DCM gelöst und zur Reaktionslösung hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, der erhaltene farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet und es können 0.32 g (0.17 mmol, 40%) farblores Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Lagern bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Blöcken.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 7.17 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.00 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.29 (m, 8H, CH_2), 0.46 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.46 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 144.5 (s, CH_{Ar}), 122.4 (s, CH_{Ar}), 113.3 (s, CH_{Ar}), 70.0 (s, CH_2), 61.8 (s, CH_2), 3.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -0.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR 235.33 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -78.6 (s, CF_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 24.2 (s, SiMe_2), 11.9 (s, SiMe_2).

Elementaranalyse:

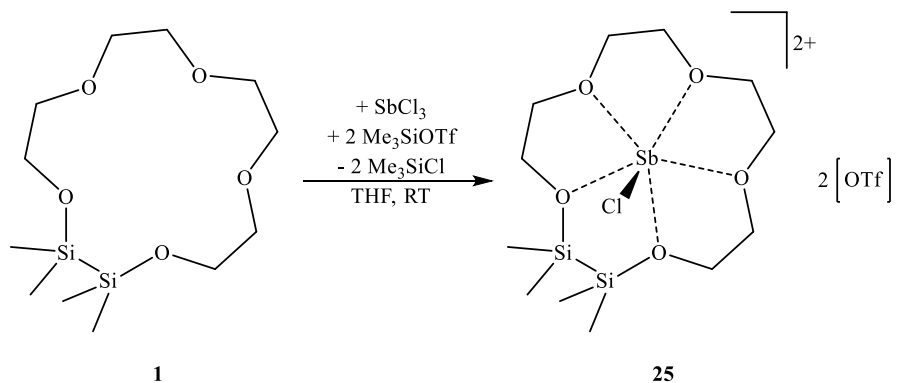
ber. [%] für $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{O}_{22}\text{S}_4\text{Si}_8\text{S}_3$: **C**: 25.12% **H**: 3.79% **S**: 6.70%.

gef. [%] für $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{O}_{22}\text{S}_4\text{Si}_8\text{S}_3$: **C**: 26.90% **H**: 3.79% **S**: 6.92%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2951 (w), 2865 (w), 1594 (w), 1500 (m), 1455 (w), 1348 (m), 1318 (m), 1248 (m), 1231 (m), 1191 (s), 1122 (m), 1058 (m), 1018 (m), 1000 (m), 975 (m), 939 (m), 921 (m), 852 (w), 827 (m), 800 (m), 770 (s), 748 (m), 697 (m), 629 (s), 590 (m), 572 (m), 513 (m), 449 (w).

6.5 Koordinationsverbindungen von siliziumbasierten Kronenethern mit Gruppe 15-Verbindungen

6.5.1 Synthese von $[\text{ClSb}(1,2\text{-disila}[15]\text{Krone-5})][\text{OTf}]_2$ (**25**)



0.03 g SbCl_3 (0.13 mmol, 1.00 eq) werden in 2 mL THF gelöst. 0.04 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.13 mmol, 1.00 eq) und 0.07 mL Me_3SiOTf (0.36 mmol 3.00 eq) werden in 2 mL THF gelöst und hinzugegeben. Nach 45 min werden 10 mL Pentan zu der Lösung gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand zwei Mal mit je 5 mL DEE und anschließend zwei Mal mit je 5 mL Pentan gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet und es können 0.08 g (0.10 mmol, 75%) farbloser Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Überschieben mit *n*-Pentan bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Nadeln. Die Arbeiten wurden, sofern möglich, unter Lichtausschluss und in Braunglasgeräten durchgeführt.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 4.16 (m, 8H, CH_2), 3.65 (m, 8H, CH_2), 0.62 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 71.7 (s, CH_2), 70.4 (s, CH_2), 67.6 (s, CH_2), 63.5 (s, CH_2), 1.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).*

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR 235.33 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = -78.7 (s, CF_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 16.9 (s, SiMe_2).

Elementaranalyse:

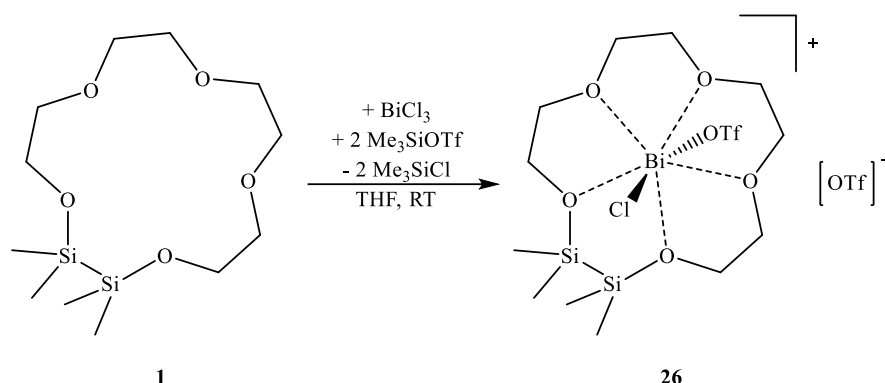
ber. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{ClF}_6\text{O}_{11}\text{S}_2\text{SbSi}_2$: C: 22.01% H: 3.69%.

gef. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{ClF}_6\text{O}_{11}\text{S}_2\text{SbSi}_2$: C: 22.76% H: 4.00%.

IR (Feststoff): $\nu / \text{cm}^{-1} = 2957 \text{ (w)}, 2888 \text{ (w)}, 1459 \text{ (w)}, 1278 \text{ (m)}, 1266 \text{ (m)}, 1251 \text{ (m)}, 1219 \text{ (s)}, 1156 \text{ (s)}, 1103 \text{ (w)}, 1074 \text{ (m)}, 1057 \text{ (m)}, 1021 \text{ (s)}, 946 \text{ (m)}, 902 \text{ (w)}, 879 \text{ (m)}, 817 \text{ (m)}, 781 \text{ (m)}, 758 \text{ (w)}, 741 \text{ (w)}, 691 \text{ (w)}, 651 \text{ (m)}, 629 \text{ (s)}, 600 \text{ (m)}, 572 \text{ (m)}, 513 \text{ (s)}, 469 \text{ (w)}$.

*Das Signal der CF_3 -Gruppe der Triflat-Anionen konnte nicht beobachtet werden.

6.5.2 Synthese von [ClBi(1,2-disila[15]Krone-5)OTf][OTf] (**26**)



0.07 g BiCl_3 (0.21 mmol, 1.00 eq) werden in 2 mL THF gelöst. 0.06 g 1,2-Disila[15]Krone-5 (0.20 mmol, 1.00 eq) und 0.11 mL Me_3SiOTf (0.62 mmol 3.00 eq) werden in 2 mL THF gelöst und hinzugegeben. Nach 45 min werden 10 mL Pentan zu der Lösung gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand zwei Mal mit je 5 mL DEE und anschließend zwei Mal mit je 5 mL Pentan gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet und es können 0.16 g (0.18 mmol, 88%) farblores Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in DCM und anschließendes Überschieben mit *n*-Pentan bei RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Nadeln. Die Arbeiten wurden, sofern möglich, bei Lichtausschluss und in Braunglasgeräten durchgeführt.

^1H -NMR 300.13 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 3.98 (m, 8H, CH_2), 3.74 (m, 8H, CH_2), 0.20 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 120.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 318.8$ Hz, CF_3), 72.7 (s, CH_2), 70.2 (s, CH_2), 70.2 (s, CH_2), 63.8 (s, CH_2), -0.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, CD_2Cl_2 : δ / ppm = 19.6 (s, SiMe_2).

Elementaranalyse:

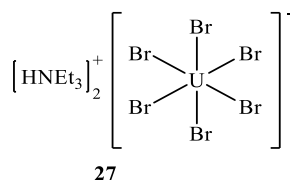
ber. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BiClF}_6\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Si}_2$: C: 19.76% H: 3.32%.

gef. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BiClF}_6\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Si}_2$: C: 20.83% H: 3.34%.

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2953 (w), 2889 (w), 1465 (w), 1290 (m), 1209 (m), 1162 (m), 1051 (m), 1017 (s), 943 (m), 916 (w), 886 (w), 835 (w), 812 (m), 782 (m), 761 (m), 703 (w), 662 (w), 632 (s), 574 (m), 514 (m), 452 (w).

6.6 Versuche zur Koordination von siliziumbasierten Kronenethern mit *f*-Block Verbindungen

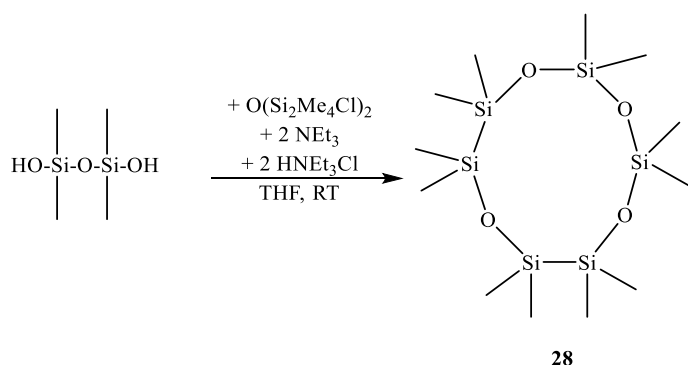
6.6.1 Synthese von [HNEt₃]₂[UBr₆] (**27**)



0.05 g UBr₅ (0.08 mmol, 1.00 eq) wurden in 2 mL DCM gelöst und 0.06 mL NEt₃ (0.04 g, 0.39 mmol, 5.00 eq) wurden hingegeben. Anschließend wurden nach kurzem Rühren 0.01 mL Ethylenglykol (0.01 g, 0.20 mmol, 2.50 eq) hinzugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das erhaltene braune Filtrat bei -32 °C gekühlt. Das Produkt konnte in kristallinen Ausbeuten nach drei Tagen in Form von braunen Plättchen erhalten werden.

6.7 Darstellung eines neuartigen Silakronenethers

6.7.1 Synthese von 1,2,4,6,8,9-Hexasila[10]Krone-4 (**28**)



0.26 g $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{OH})_2$ (1.56 mmol, 1.00 eq) und 0.44 mL NEt_3 (3.13 mmol, 2.00 eq) werden in 20 mL THF gelöst und 0.50 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ (1.56 mmol, 1.00 eq) werden über 30 min hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand mit 20 mL *n*-Pentan aufgenommen. Die Suspension wird filtriert, zwei Mal mit je 10 ml *n*-Pentan nachgewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene farblose Öl wird am Feinvakuum getrocknet und es können 0.52 g (1.28 mmol, 82%) farbloses Produkt erhalten werden.

^1H -NMR 300.13 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = 0.29 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.29 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.19 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

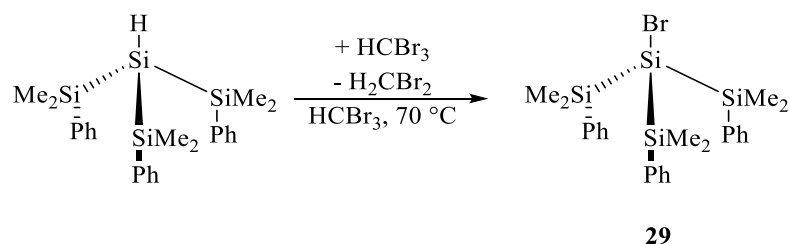
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = 2.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) 1.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR 99.38 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = 0.5 (s, SiMe_2), 0.4 (s, SiMe_2), -21.0 (s, SiMe_2).

IR (Feststoff): ν / cm^{-1} = 2955 (m), 2895 (w), 1401 (w), 1256 (m), 1048 (s), 852 (m), 789 (s), 760 (s), 703 (m), 682 (m), 660 (m), 646 (m), 551 (w), 491 (w).

6.8 Neuartige bicyclische Siloxane

6.8.1 Synthese von BrSi(SiMe₂Ph)₃ (**29**)



0.20 g HSi(SiMe₂Ph)₃ (0.49 mmol, 1.00 eq) werden in 1 mL HCBBr₃ gelöst und für zwei Tage bei 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der erhaltene braune Feststoff bei 120 °C im Feinvakuum sublimiert. Es können 0.17 g (0.34 mmol, 73%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in Heptan bei 55 °C und anschließendes langsames Abkühlen auf RT führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Blöcken.

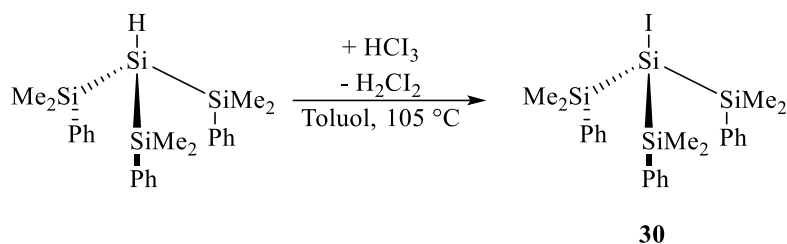
¹H-NMR 300.13 MHz, C₆D₆: δ / ppm = 7.38 (m, 6H, SiPh), 7.15 (m, 9H, SiPh), 0.32 (s, 18H, Si(CH₃)₂Ph).

¹³C{¹H}-NMR 75.47 MHz, C₆D₆: δ / ppm = 138.1 (s, SiPh), 134.5 (s, SiPh), 129.4 (s, SiPh), 128.2 (s, SiPh), -2.4 (s, Si(CH₃)₂Ph).

²⁹Si{¹H}-NMR 99.38 MHz, C₆D₆: δ / ppm = -16.8 (s, SiMe₂Ph), -25.3 (s, SiBr).

IR (Feststoff): ν / cm⁻¹ = 3085 (w), 3067 (w), 3049 (w), 3020 (w), 2997 (w), 2954 (w), 2893 (w), 1952 (w), 1877 (w), 1815 (w), 1648 (w), 1586 (w), 1485 (w), 1426 (m), 1401 (w), 1333 (w), 1300 (w), 1241 (m), 1185 (w), 1106 (s), 1065 (w), 1028 (w), 997 (w), 831 (s), 800 (s), 765 (s), 731 (s), 693 (s), 643 (s), 620 (w), 492 (s), 455 (m), 423 (m).

6.8.2 Synthese von $\text{ISi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (**30**)

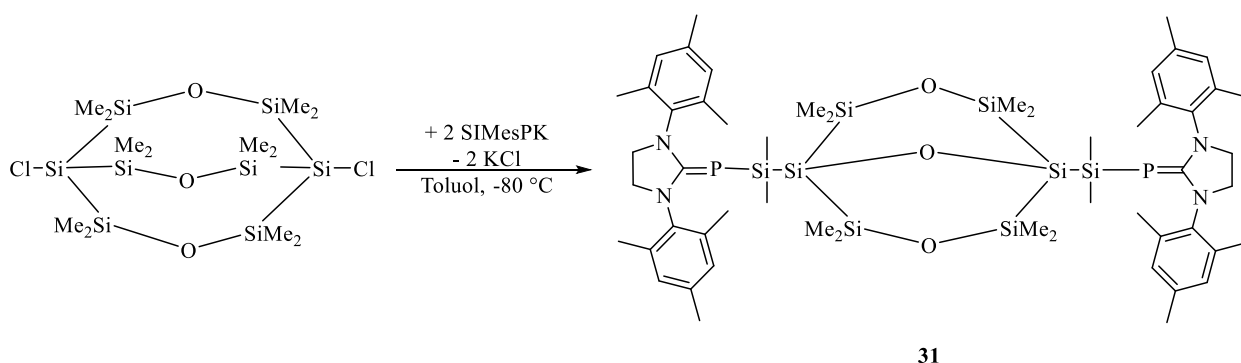


0.20 g $\text{HSi}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ (0.45 mmol, 1.00 eq) und 0.19 g HClBr_3 (0.48 mmol, 1.05 eq) werden in 5 mL Toluol gelöst und für zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der erhaltene braune Feststoff bei 150 °C im Feinvakuum sublimiert. Es können 0.13 g (0.22 mmol, 45%) farbloses Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in Heptan bei 55 °C und anschließendes langsames Abkühlen auf RT führt nach mehreren Tagen zum Erhalt von Kristallen in Form von farblosen Blöcken.

^1H -NMR 300.13 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = 7.43 (m, 6H, SiPh), 7.13 (m, 9H, SiPh), 0.37 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 75.47 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = 138.0 (s, SiPh), 134.8 (s, SiPh), 130.0 (s, SiPh), 129.4 (s, SiPh), -4.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$).

6.8.3 Synthese von $\text{SiMesPSi}(\text{Me})_2\text{-Si}\{\mu\text{-(O}(\text{SiMe}_2)_2)_2\mu\text{-(O)}\}\text{Si-Si}(\text{Me})_2\text{PSiMes}$ (31)



0.07 g $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ (0.13 mmol, 1.00 eq) werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in 9 mL Toluol gelöst und 0.10 g SIMesPK (0.27 mmol, 2.00 eq) werden hinzugegeben. Die orangefarbene Suspension wird über Nacht auf RT erwärmt. Der entstandene Feststoff wird abzentrifugiert, das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene orangefarbene Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es können 0.09 g (0.08 mmol, 58%) orangefarbenes Produkt erhalten werden. Das Lösen des Feststoffes in Toluol und anschließendes Kühlen auf $6\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach einem Tag zum Erhalt von Kristallen in Form von orangefarbenen Stäben.

$^1\text{H-NMR}$ 300.13 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = 0.10 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 2.84\text{ Hz}$, 6H, $\text{PSi}(\text{CH}_3)\text{-Si-}$), 0.29 (s, 6H, $\text{O}(\text{SiCH}_3)_2$), 0.45 (s, 6H, $\text{O}(\text{SiCH}_3)_2$), 2.10 (s, 12H, mesityl- CH_3 para), 2.36 (s, 24H, mesityl- CH_3 ortho), 3.25 (d, $^4J_{\text{P,H}} = 3.27\text{ Hz}$, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.79 (s, 8H, mesityl- CH meta).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 99.38 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = 7.9 (s, SiMe_2O), -22.0 (s, $\text{Si}(\text{SiMe}_2)_3$), -24.9 (s, $^1J_{\text{Si-P}} = 98.4\text{ Hz}$, SiMe_2P).

$^{31}\text{P-NMR}$ 121.54 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = -122.3 (s, PSiMes).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 121.54 MHz, C_6D_6 : δ / ppm = -122.3 (s, PSiMes).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{55}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}_8$: C: 57.50% H: 7.86%.

gef. [%] für $\text{C}_{55}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}_8$: C: 53.00% H: 8.29%.*

IR (solid): ν / cm^{-1} = 2959 (w), 2914 (w), 2188 (w), 2079 (w), 1480 (m), 1409 (m), 1389 (m), 1294 (m), 1258 (s), 1008 (s), 882 (w), 787 (s), 729 (w), 679 (m), 597 (w), 575 (m), 548 (w), 512 (w), 468 (w), 455 (w), 428 (w).

*Da neben dem Produkt zusätzlich SIMesPH entsteht, welches nicht abgetrennt werden kann, konnte kein reines Produkt erhalten werden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, **2001**.
- [2] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie - Chemie Basiswissen II 6. Auflage*, Springer Spektrum, Heidelberg, **2013**.
- [3] A. W. Williamson, *J. Chem. Soc.* **1852**, 4, 229–239.
- [4] W. Schlenk, W. Schlenk Jr., *Chem. Ber.* **1929**, 62, 920–924.
- [5] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495–2496.
- [6] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.
- [7] D. J. Cram, *Angew. Chem., Int. Ed. English* **1988**, 27, 1009–1020.
- [8] J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 351–384.
- [9] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2723–2750.
- [10] J. W. Steed, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 171–221.
- [11] J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 338–345.
- [12] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, D. J. Zamecka-Krakowiak, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 929–972.
- [13] G. Shoham, N. Cohen, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1989**, 45, 1154–1158.
- [14] A. Neuhaus, G. Frenzen, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 618, 93–97.
- [15] G. R. Willey, M. T. Lakin, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 4, 3407–3411.
- [16] L. Nunez, R. D. Rogers, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1992**, 22, 265–269.
- [17] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059.
- [18] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie 102. Auflage*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [19] C. Fiolka, I. Pantenburg, G. Meyer, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 5159–5165.
- [20] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3712–3754.
- [21] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1999**, 38, 543–546.
- [22] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2654–2658.
- [23] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339–3340.
- [24] K. Salorinne, M. Nissinen, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2008**, 61, 11–27.
- [25] R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreotti, *J. Incl. Phenom.* **1984**, 2, 199–206.
- [26] E. Ghidini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, S. Harkema, A. A. El-Fadl, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6979–6985.
- [27] X. Yang, Z. Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 193–

- [28] T. J. Wedge, M. F. Hawthorne, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 111–128.
- [29] K. I. Tugashov, D. A. Gribanyov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, A. S. Peregudov, Z. S. Klemenkova, I. G. Barakovskaya, I. A. Tikhonova, V. B. Shur, *Organometallics* **2019**, *38*, 2910–2918.
- [30] X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519–1521.
- [31] I. A. Tikhonova, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, *Organometallics* **2007**, *26*, 5193–5198.
- [32] D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, 376–377.
- [33] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2885–2888.
- [34] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2889–2892.
- [35] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [36] W. P. Weber, G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1977**.
- [37] A. Ricard, J. Capillon, C. Quivoron, *Polymer (Guildf)*. **1984**, *25*, 1136–1140.
- [38] P. Bakó, G. Keglevich, Z. Rapi, *Lett. Org. Chem.* **2010**, *7*, 645–656.
- [39] D. J. Cram, G. D. Y. Sogah, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, *13*, 625–628.
- [40] Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6411–6413.
- [41] F. Wöhler, H. Buff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *103*, 218–229.
- [42] R. Steudel, I. Krossing, Y. Steudel, *Chemie Der Nichtmetalle von Struktur Und Bindung Zur Anwendung 3., Vollständig Neu Bearbeitete Auflage*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2009**.
- [43] A. Stock, C. Somieksi, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1916**, *49*, 111–157.
- [44] H. S. Booth, *Inorganic Syntheses, Volume 1*, McGraw-Hill Book Company, New York, London, **1939**.
- [45] H. Bürger, W. Kilian, K. Burczyk, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 291–301.
- [46] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [47] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [48] E. Sirtl, K. Reuschel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1964**, *332*, 113–216.
- [49] D. W. Hess, K. F. Jensen, T. J. Anderson, *Rev. Chem. Eng.* **1985**, *3*, 97–186.
- [50] J. M. Jasinski, S. M. Gates, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 9–15.
- [51] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 6. Auflage*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [52] T. C. Frank, K. B. Kester, J. L. Falconer, *J. Catal.* **1985**, *95*, 396–405.
- [53] E. Fitzer, D. Hegen, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 316–325.
- [54] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375.

- [55] F. Neumeyer, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17165–17168.
- [56] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081–2173.
- [57] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409–1430.
- [58] H. J. Emeléus, M. Onyszchuk, *J. Chem. Soc.* **1964**, 604–609.
- [59] W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, E. C. Evers, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *80*, 1546–1549.
- [60] J. Pahl, H. Elsen, A. Friedrich, S. Harder, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7846–7849.
- [61] I. Manners, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1996**, *35*, 1602–1621.
- [62] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. unserer Zeit* **1987**, *21*, 121–127.
- [63] J. Ackermann, V. Damrath, *Chem. unserer Zeit* **1989**, *23*, 86–99.
- [64] F. R. Boyd, *Science (80-.)*. **1964**, *145*, 13–20.
- [65] A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2455–2460.
- [66] L. O. Brockway, F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2373–2379.
- [67] R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 761–764.
- [68] T. Kudo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2589–2595.
- [69] M. S. Gordon, T. J. Packwood, M. T. Carroll, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4332–4337.
- [70] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 396–407.
- [71] M. Fugel, M. F. Hesse, R. Pal, J. Beckmann, D. Jayatilaka, M. J. Turner, A. Karton, P. Bultinck, G. S. Chandler, S. Grabowsky, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15275–15286.
- [72] S. Shambayati, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697–703.
- [73] F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815–5824.
- [74] F. Liebau, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 1103–1109.
- [75] K. Kimura, M. Kubo, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 151–158.
- [76] R. West, L. S. Wilson, D. L. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 5–9.
- [77] S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384–4393.
- [78] S. Grabowsky, D. J. Beckmann, P. Luger, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 785–795.
- [79] A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2773–2777.
- [80] M. Ouchie, Y. Inoue, T. Kanzaki, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 887–888.
- [81] T. S. Cameron, A. Decken, I. Krossing, J. Passmore, J. M. Rautiainen, X. Wang, X. Zeng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3113–3126.
- [82] M. R. Churchill, C. H. Lake, S. L. Chao, O. T. Beachley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1577–1578.
- [83] I. Haiduc, *Organometallics* **2004**, *23*, 3–8.
- [84] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1995**, *34*, 2679–2680.
- [85] I. Sängner, M. Gärtner, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**,

644, 925–929.

- [86] J. S. Ritch, T. Chivers, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2007**, *46*, 4610–4613.
- [87] A. Decken, A. Leblanc, J. Passmore, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4033–4036.
- [88] R. D. Ernst, A. Glöckner, A. M. Arif, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 333–334.
- [89] S. S. Al-juaid, Y. Derouiche, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 241–245.
- [90] U. Jäger-Fiedler, M. Köckerling, H. Reinke, C. Krempner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4535–4537.
- [91] M. Feierabend, Dissertation, Marburg, **2013**.
- [92] D. Keiper, Masterarbeit, Marburg, **2014**.
- [93] C. von Hänisch, O. Hampe, F. Weigend, S. Stahl, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4859–4863.
- [94] K. Reuter, M. R. Buchner, G. Thiele, C. von Hänisch, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4441–4447.
- [95] F. Dankert, K. Reuter, C. Donsbach, C. von Hänisch, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8727–8735.
- [96] F. Dankert, K. Reuter, C. Donsbach, C. von Hänisch, *Inorganics* **2018**, *6*, 15.
- [97] K. Reuter, G. Thiele, T. Hafner, F. Uhlig, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13265–13268.
- [98] F. Dankert, C. von Hänisch, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3518–3526.
- [99] K. Reuter, F. Dankert, C. Donsbach, C. von Hänisch, *Inorganics* **2017**, *5*, 11.
- [100] K. Brandenburg, *Diamond 4.0*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2015**.
- [101] *ChemBioDraw Ultra 14.0*, CambridgeSoft Corporation, Massachusetts, **2014**.
- [102] E. W. Y. Wong, A. K. Das, M. J. Katz, Y. Nishimura, R. J. Batchelor, M. Onishi, D. B. Leznoff, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 2826–2834.
- [103] F. Haftbaradaran, G. Mund, R. J. Batchelor, F. Britten, D. B. Leznoff, *Dalton Trans.* **2005**, 2343–2345.
- [104] N. A. H. Male, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **1997**, 2487–2494.
- [105] G. Mund, R. J. Batchelor, R. D. Sharma, C. H. W. Jones, D. B. Leznoff, *Dalton Trans.* **2002**, 136–137.
- [106] M. Knorr, P. Braunstein, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4910–4919.
- [107] J. L. Atwood, P. C. Junk, *Polyhedron* **2000**, *19*, 85–91.
- [108] D. Hausmann, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6541–6547.
- [109] Y. Deng, J. H. Burns, B. A. Moyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 209–213.
- [110] R. A. Washington, S. N. Naldrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4232.
- [111] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [112] G. Maier, J. Glatthaar, *Organometallics* **2007**, *26*, 425–428.
- [113] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763–

2765.

- [114] N. N. Greenwood, I. J. Worral, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1680–1686.
- [115] A. Higelin, C. Haber, S. Meier, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12011–12015.
- [116] J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Nature* **2018**, *557*, 92–95.
- [117] B. F. T. Cooper, H. Hamaed, W. W. Friedl, M. R. Stinchcombe, R. W. Schurko, C. L. B. Macdonald, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6148–6161.
- [118] B. F. T. Cooper, C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2843–2848.
- [119] F. Dankert, J. Heine, J. Rienmüller, C. von Hänisch, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5370–5376.
- [120] F. Liu, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 737–738.
- [121] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [122] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [123] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [124] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [125] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [126] *TURBOMOLE V7.2.1*, TURBOMOLE GmbH, **2017**.
- [127] P. A. Rupar, R. Bandyopadhyay, B. F. T. Cooper, M. R. Stinchcombe, P. J. Ragnogna, C. L. B. Macdonald, K. M. Baines, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5257–5260.
- [128] R. Bandyopadhyay, B. F. T. Cooper, A. J. Rossini, R. W. Schurko, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1012–1018.
- [129] F. Rieger, A. Mudring, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 2989–2993.
- [130] H. von Arnim, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1704–1712.
- [131] P. Farina, T. Latter, W. Levason, G. Reid, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4714–4724.
- [132] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [133] C. Wiczorrek, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 1082–1084.
- [134] M. G. B. Drew, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1543–1549.
- [135] E. Hough, D. G. Nicholson, A. K. Vasudevan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 427–430.
- [136] N. W. Alcock, M. Ravindran, S. M. Roe, G. R. Willey, *Inorganica Chim. Acta* **1990**, *167*, 115–118.
- [137] J. Medina-Ramos, R. C. Pupillo, T. P. Keane, J. L. DiMeglio, J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5021–5027.
- [138] K. C. Jantunen, F. Haftbaradaran, M. J. Katz, R. J. Batchelor, G. Schatte, D. B. Leznoff, *Dalton Trans.* **2005**, 3083–3091.
- [139] R. Zitz, J. Hlina, M. A. Meshgi, H. Krenn, C. Marschner, J. Baumgartner, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5328–5341.
- [140] J. A. Cella, J. C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 23–26.

- [141] D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 469–476.
- [142] N. H. Munro, L. R. Hanton, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, o2236.
- [143] R. G. Surbella III, M. B. Andrews, C. L. Cahill, *J. Solid State Chem.* **2016**, *236*, 257–271.
- [144] M. Prasse, H. Reinke, C. Wendler, H. Kelling, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 342–345.
- [145] E. M. Gulotty, R. J. Staples, S. M. Biros, P. P. Gaspar, P. Nigam, W. R. Winchester, *Acta Cryst.* **2018**, *E74*, 1142–1146.
- [146] N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1998**, *37*, 2869–2872.
- [147] M. Feierabend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4416–4419.
- [148] W. Uhlig, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1995**, *50 b*, 1674–1678.
- [149] Z. Li, K. Iida, Y. Tomisaka, A. Yoshimura, T. Hirao, A. Nomoto, A. Ogawa, *Organometallics* **2007**, *26*, 1212–1216.
- [150] C. Däschlein, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2062–2069.
- [151] W. Uhlig, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *601*, 125–132.
- [152] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 70–78.
- [153] C. Krempner, U. Jäger-Fiedler, C. Mamat, A. Spannenberg, K. Weichert, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1581–1584.
- [154] J. Y. Corey, D. M. Kraichely, J. L. Huhmann, J. Braddock-Wilking, *Organometallics* **1994**, *13*, 3408–3410.
- [155] J. Tan, M. Akakura, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 7198–7202.
- [156] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7620–7623.
- [157] M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**, *644*, 1143–1148.
- [158] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Auflage, Elsevier, Burlington, **2009**.
- [159] *MestReNova V. 9.0*, Mestrelab Research S.L., Santiago, **2014**.
- [160] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [161] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2007**, *64*, 112–122.
- [162] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comp. Chem.* **2010**, *31*, 2967–2970.
- [163] D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graph. Mod.* **1997**, *15*, 301–306.
- [164] C. von Hänisch, M. Feierabend, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 788–793.

8. Anhang

8.1 Kartesische Koordinaten der quantenchemischen Berechnungen

Tabelle 24: Kartesische Koordinaten, in Å, von [In(1,2-disila[15]krone-5)]⁺ (links) und [Ti(1,2-disila[18]krone-6)]⁺ (rechts) optimiert am DFT Level.

Verbindung 15				Verbindung 16			
In	11.44622103958193	20.10030513053909	6.39889505331880	Ti	22.43199112637238	22.14855149872880	18.64591330493185
O	10.17847056112316	24.11534876701662	9.12730644626636	O	22.82617082900079	27.70413286970298	18.13839364634361
Si	9.56426503085704	27.09083163261972	8.02052126793417	O	26.35051956306766	18.37840652283921	19.76836337374269
C	10.17096111913073	23.50485746565947	11.78523536723241	O	17.95890604455957	25.24729483250762	17.57313342654999
Si	10.35325883309131	26.74801973947654	3.59797379934215	O	27.89290470794835	23.55949307474573	18.86760323915458
C	11.75846128302893	29.41467269904780	9.57191631421522	O	17.42393059066620	19.86461742077059	17.40915085933710
C	6.19030114525366	27.93925140604564	8.74646427704437	O	21.16573737285893	16.78483245952653	19.83153759063270
H	9.69084808681458	25.16790771872246	12.93792254202842	Si	25.59017939486034	29.22192410556557	18.79047554413499
H	12.08505115345408	22.89556273786293	12.31990472823597	C	20.43444357296618	28.96707588139721	18.37280506991057
C	8.28335375429757	21.42710179215224	12.34614388541022	C	28.62298933115418	19.4529908355045	20.77151256447682
O	10.00568816784053	23.58423909859298	3.02343223524218	C	25.45661417253963	16.28800347492020	21.23681581550909
C	7.96354916861610	28.56442028451916	1.69525220255754	C	18.47959060285769	27.74972546197972	16.67998059900981
C	13.63825701115096	27.76431546411136	2.70468236151752	C	16.05018177593130	24.00031669921470	16.11628195041698
H	13.74986732185632	28.90159830880557	9.30471876868627	Si	28.75080030136233	26.33043216500625	17.47045885859604
H	11.40281817706320	29.57857714416291	11.61149078185855	C	29.60140072906307	21.45297142548972	18.98044667421399
H	11.48378539346455	31.30739988309922	8.76057481359260	C	15.31962160057703	21.56526690317960	17.41140616129561
H	5.74918179420282	29.82716972647668	8.00132774732638	C	16.83829030054955	17.54193321125231	18.66785156201983
H	5.84061288897380	28.00215231452914	10.79308012187744	C	19.05659686161794	15.75888722677506	18.48149929291376
H	4.84965127698318	26.60092279338319	7.90252068745363	C	23.25686491461760	15.06804992138196	19.89037844905671
O	8.97985404814999	19.23158417219896	10.92465852105923	C	25.77421058878023	32.25399714968705	16.93485668772047
H	8.30669743691917	21.00455742173974	14.38915069409084	C	25.77405185029232	29.93890869158822	22.27057416726771
H	6.35762275389015	22.02682200682701	11.81535318210774	H	20.60091319303290	30.96785616312912	17.82094307585758
C	10.19286413058694	22.54043216659986	0.51164886271342	H	19.78484692034611	28.89472721112911	20.34972546714836
H	6.02445738917070	27.93013643290338	2.06704353781443	H	30.07496458610257	17.96688744275090	20.97200523396880
H	8.31418406416120	28.42010685211742	-0.34630432606580	H	28.26661840336557	20.27161472611719	22.65769709151598
H	8.06488379298209	30.58265204840442	2.17649467308570	H	24.88754079178682	16.92580301223538	23.14131572511482
H	13.91844175660962	29.77297253000096	3.15178937547045	H	26.97356830496067	14.87256461456723	21.45633756493287
H	13.97186595079521	27.54080413891295	0.66703817868636	H	16.73292027267923	28.89101454833837	16.73265379586281
H	15.09630001341790	26.68970518113265	3.71606276549091	H	19.16174438571374	27.68788811243948	14.70894940577431
C	7.16091008276565	17.22815383763954	11.07368511963045	H	16.73997963953792	23.62777696663826	14.18205541205064
C	8.40491350399978	20.32481729484070	0.23433952534608	H	14.35614110028649	25.20948067845682	15.97551853295031
H	12.15070013639340	21.92937851035605	0.16155131275557	C	31.96228544782314	27.33696479747008	18.62760021151536
H	9.69874407127768	23.96267276229018	-0.92268563977274	C	28.84232461758018	25.90518557980502	13.93743624399494
H	5.24678883444666	17.99038793930789	10.75505069395873	H	31.46742418661923	22.06737750960596	19.66994667195485
H	7.21594561455167	16.33883162231149	12.95758615584878	H	29.85031064923262	20.62463671805098	17.08525838474094
C	7.77316559946093	15.28733320613763	9.06679071959177	H	14.71360744691371	21.95088251730223	19.37022004288511
O	9.11320441666267	18.41467080789030	2.01617123620495	H	13.71237850439154	20.71186091139151	16.39033769298862
H	6.44194922225940	20.92918517775847	0.59327712092826	H	15.18372206756477	16.64137852888394	17.77042481663796
H	8.52328707117341	19.58147998822988	-1.71117205841194	H	16.36953053009783	17.91014764239820	20.66779809020823
O	7.57912787352577	16.51510710159099	6.65895495495115	H	18.50409415215111	13.92388527511282	19.30750447545557
H	9.68958465014300	14.50785494816123	9.33848408619091	H	19.57053168445821	15.44086754168375	16.48393105854617
H	6.40799652884015	13.71743021482379	9.18890738768401	H	23.80983595453528	14.54346496206751	17.94833423810502
C	7.33752970531128	16.37419365545849	2.17388472895354	H	22.71945029553455	13.32672001514865	20.90766712412005
C	7.89133763004965	14.86057106007828	4.53520960669073	H	27.64291214083781	33.12448952709750	17.19559849733273
H	7.49158216734209	15.14648045527653	0.49681643156424	H	24.37638685680601	33.65420829581915	17.56606845491326
H	5.39913662801415	17.13459244226972	2.26367446930235	H	25.50749239938339	31.94065952626928	14.90235573911298
H	6.55449468130259	13.26681552916570	4.65827612803580	H	25.67666262446637	28.21989661640330	23.42693103796346
H	9.82804079277234	14.08564440069058	4.49131922379832	H	24.23738643766641	31.20375561673337	22.86527467759717
				H	27.56094962621579	30.89745091449811	22.71950764590103
				H	32.40283187639938	29.23618149520480	17.91186685333591
				H	33.46942658977935	26.07983334960587	17.94964675803996
				H	32.06215552155511	27.41227236204237	20.69794383518850
				H	27.00063811605292	25.34077435281840	13.16741900019042
				H	30.23765690656834	24.46948651350632	13.38500676552430
				H	29.39264062045066	27.67931834940035	13.00848777199314

Tabelle 25: Kartesische Koordinaten, in Å, von [Sn(1,2-disila[15]Krone-5)]²⁺ (links) und [(Sn(1,2-disila[18]Krone-6)]²⁺ (rechts) optimiert am DFT Level.

Verbindung 20				Verbindung 22			
Sn	8.8998764	9.9990750	9.5376659	Sn	5.8913123	14.1584234	6.7818673
O	9.5572254	8.4878468	7.7998662	O	6.9842710	12.4551625	8.2496862
O	9.5572250	11.5103029	7.7998661	O	4.4732392	12.3265853	6.4291198
O	6.5327846	9.9990747	10.5195257	O	6.3413718	14.6094729	4.2222900
O	7.7568472	7.7657716	9.7295632	O	8.0956604	13.3145160	5.8837307
O	7.7568470	12.2323779	9.7295633	O	3.5392301	14.5529534	7.8419106
Si	10.4022197	8.8108602	6.2772015	Si	6.1529342	11.0347066	8.8407915
C	9.4529943	7.0876233	8.2173713	C	8.4242709	12.5688779	8.1213404
Si	10.4022198	11.1872895	6.2772016	Si	4.7950848	10.6346468	6.9324033
C	9.4529940	12.9105263	8.2173713	C	3.1018599	12.7913112	6.2215948
C	6.2110146	8.7813474	11.2345008	C	7.7164893	14.4151973	3.8033310
C	6.2110142	11.2168018	11.2345007	C	5.8182273	15.8595104	3.7010726
C	8.0486067	6.8077328	8.6859664	C	8.2597657	13.1682132	4.4527697
C	6.4108990	7.6486862	10.2593524	C	8.8343118	12.3585851	6.6797267
C	8.0486064	13.1904167	8.6859665	C	3.0935624	15.9139745	7.6052907
C	6.4108988	12.3494631	10.2593524	C	2.6072081	13.5127594	7.4626269
C	12.1144022	8.0701652	6.3983134	C	7.3758929	9.6731362	9.2234858
C	9.3966934	8.0576815	4.8921478	C	5.1900873	11.5669113	10.3514782
H	10.1843050	6.9046423	9.0173037	H	8.9286644	11.8347699	8.7626361
H	9.6923795	6.4263016	7.3733917	H	8.7109960	13.5727997	8.4654659
C	12.1144024	11.9279844	6.3983143	C	5.6780410	9.8407887	5.4854370
C	9.3966940	11.9404685	4.8921476	C	3.1659343	9.7744226	7.2643513
H	10.1843047	13.0935073	9.0173035	H	2.4540912	11.9358524	5.9939101
H	9.6923789	13.5718480	7.3733917	H	3.1153286	13.4503939	5.3438262
H	5.1609985	8.8090421	11.5613611	H	8.3127953	15.2950323	4.0945406
H	6.8575152	8.6815176	12.1210334	H	7.7534103	14.3084123	2.7078045
H	5.1609981	11.1891070	11.5613608	H	5.8739918	15.8459917	2.6013475
H	6.8575146	11.3166317	12.1210335	H	6.4325756	16.6940297	4.0762362
H	7.3166122	6.9203444	7.8704091	C	4.3815282	16.0177666	4.1273666
H	7.9841272	5.7867551	9.0927818	H	7.7342627	12.2625472	4.1104070
H	6.3006856	6.6802789	10.7693184	H	9.3284923	13.0727413	4.2087329
H	5.6900260	7.7079561	9.4289606	H	9.9139258	12.5394929	6.5583285
H	7.3166118	13.0778052	7.8704093	H	8.6021615	11.3362954	6.3398022
H	7.9841269	14.2113945	9.0927820	H	3.8225341	16.5473103	8.1263982
H	6.3006852	13.3178704	10.7693185	H	2.1088878	16.0688781	8.0699845
H	5.6900258	12.2901932	9.4289606	C	3.0436596	16.2517106	6.1278198
H	12.6870353	8.3358555	5.4966611	H	1.6059243	13.9330807	7.2873574
H	12.0913041	6.9718597	6.4412047	H	2.5423184	12.8230884	8.3151731
H	12.6788617	8.4379282	7.2654133	H	6.8115763	8.7836547	9.5433950
H	8.3672207	8.4368522	4.8570297	H	8.0375470	9.9393206	10.0601378
H	9.3623149	6.9603192	4.9458955	H	7.9933010	9.3724630	8.3675882
H	9.8713967	8.3058908	3.9304604	H	4.5271490	12.4212868	10.1598135
H	12.6870358	11.6622939	5.4966623	H	5.8773105	11.8522526	11.1612307
H	12.0913043	13.0262899	6.4412054	H	6.6326579	10.3233383	5.2376283
H	12.6788614	11.5602215	7.2654145	H	5.0465120	9.8522410	4.5854815
H	8.3672213	11.5612979	4.8570292	H	5.8953355	8.7879954	5.7194995
H	9.3623157	13.0378307	4.9458954	H	2.5552305	9.6447814	6.3597638
H	9.8713976	11.6922591	3.9304604	H	2.5533915	10.2466360	8.0430430
				O	4.3335236	15.9364421	5.5672947
				H	4.0161902	17.0003607	3.7901923
				H	3.7392533	15.2359404	3.6878984
				H	2.2578640	15.6843809	5.6002069
				H	2.8299434	17.3253258	6.0010308
				H	3.4059577	8.7606007	7.6228262
				H	4.5714639	10.7371514	10.7232978

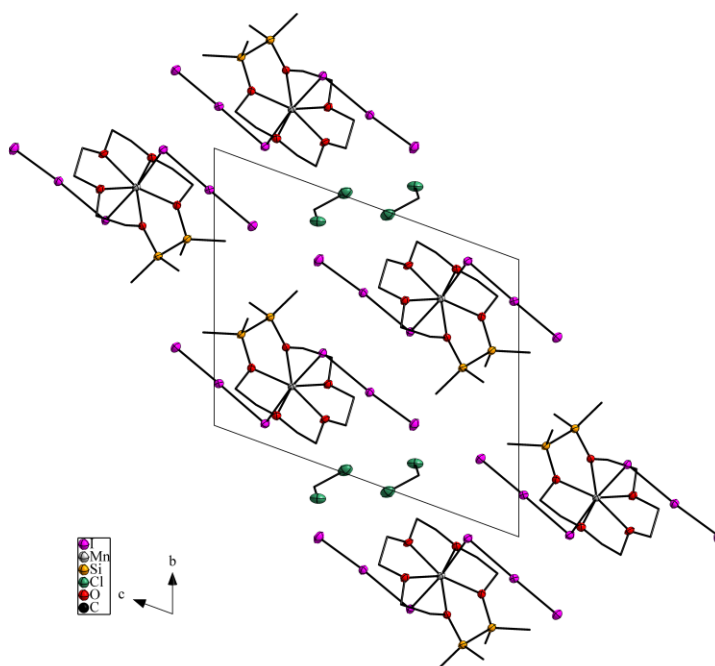
Tabelle 26: Kartesische Koordinaten, in Å, von [SnCl(1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]krone-5)]⁺ optimiert am DFT Level.

Verbindung 24			
H	18.1488641	11.8410024	15.3993844
C	17.1368942	12.1656802	15.1157827
O	17.0147350	12.1316639	13.6738590
H	16.3910311	11.4913155	15.5636262
C	16.8640896	13.5769286	15.5853953
C	17.2816311	10.9193276	13.0456976
Sn	17.8807083	14.3100501	12.4908596
O	17.8358095	14.4818637	15.0282536
H	15.8500220	13.8907164	15.2905155
O	17.2722437	12.2014462	11.0383659
O	19.2048380	16.7094213	12.6572423
O	18.2226212	14.6731598	10.0100527
Cl	20.0925595	13.3277551	12.6613985
C	17.4061597	9.7068441	13.7211442
C	17.4206390	10.9566486	11.6430395
Si	18.2672560	15.9755605	15.7775054
C	17.7019992	12.3153122	9.6606295
Si	19.7459534	17.0533080	14.2397524
Si	19.4462774	17.4752216	11.1523462
Si	19.3598706	15.8296336	9.4207424
C	17.4774522	13.7408856	9.2056878
H	17.3082860	9.6651762	14.8033309
C	17.6627468	8.5288739	13.0108091
C	17.6827360	9.7800926	10.9435629
C	19.1184838	15.5959916	17.4103832
C	16.6917713	16.9607743	16.0800372
H	17.0967539	11.6466591	9.0295599
H	18.7623662	12.0296199	9.5921946
C	21.5124872	16.4602014	14.4469672
C	18.0718537	18.7357456	10.9117336
C	18.6790687	16.5741109	7.8309800
C	20.9929646	14.9670768	9.0886780
H	17.7733235	13.8116624	8.1481170
H	16.4094539	13.9984582	9.2745769
H	17.7572759	7.5887734	13.5518841
C	17.8005658	8.5654020	11.6278897
H	17.8006791	9.7947714	9.8626800
H	19.9978583	14.9535546	17.2707724
H	18.4421517	15.1051611	18.1254269
H	16.9347225	17.9355371	16.5273064
H	16.1359427	17.1528144	15.1520314
H	21.8465247	16.6112681	15.4839166
H	22.1976229	17.0226068	13.7967986
H	21.6079872	15.3934600	14.2069633
H	18.1192465	19.5213210	11.6797263
H	17.0763860	18.2740224	10.9624060
H	17.6732648	16.9942708	7.9634700
H	18.6418581	15.8406250	7.0123191
H	21.7499853	15.6927761	8.7575116
H	20.8936315	14.2162961	8.2907209
H	21.3709612	14.4644877	9.9884991
H	18.0049288	7.6545907	11.0675136
C	19.6256295	18.9014461	14.5843009
C	21.1290302	18.3137202	11.0794758
H	18.6109183	19.2901770	14.4254123
H	20.3181981	19.4834317	13.9605135
H	19.8962217	19.1022375	15.6318659
H	21.9513823	17.6048932	11.2414064
H	21.2235712	19.1266219	11.8126795
H	21.2703561	18.7625025	10.0846790
H	19.4575835	16.5286429	17.8847903
H	19.3365149	17.3884089	7.4921387
H	16.9188869	13.5820303	16.6853227
H	16.0175929	16.4464573	16.7805554
H	18.1627908	19.2275439	9.9325126

8.2 Kristallographische Daten

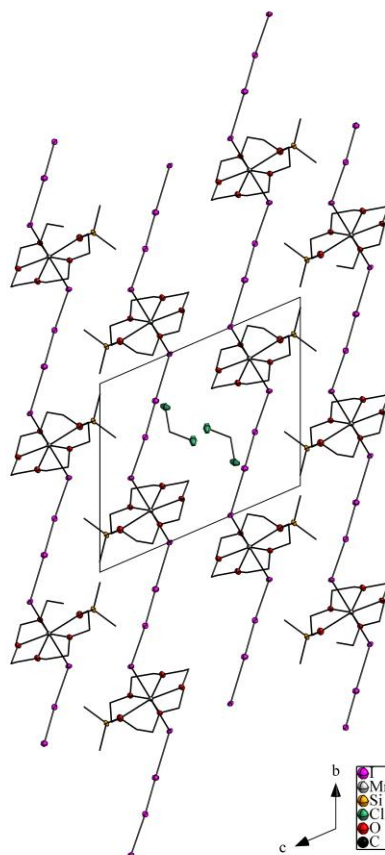
8.2.1 [(I₃)₂Mn(1,2-disila[15]Krone-5)]·DCM (**2**)

Summenformel	C ₁₃ H ₃₀ Cl ₂ I ₆ MnO ₅ Si ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	1209.79		
Farbe, Habitus	Rote Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³			
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P $\bar{1}$		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 8.3504(2)	α = 69.5110(10)	
	b = 13.4278(2)	β = 85.8120(10)	
	c = 15.5545(3)	γ = 80.7060(10)	
Zellvolumen /Å ³	1612.05(6)		
Dichte /g·cm ⁻³	2.492		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	50.858		
F(000)	1106.0		
Temperatur T /K	293(2)		
Winkelbereich 2 Θ /°	6.066 – 139.992		
Anzahl der Reflexe	30307		
Zahl der unabhängigen Reflexe	6049	R(int) = 0.0537	
Data / restraints / parameters	6049 / 0 / 267		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0543		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1398		
Gütefaktor (GooF)	0.965		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	2.37 / -3.56		



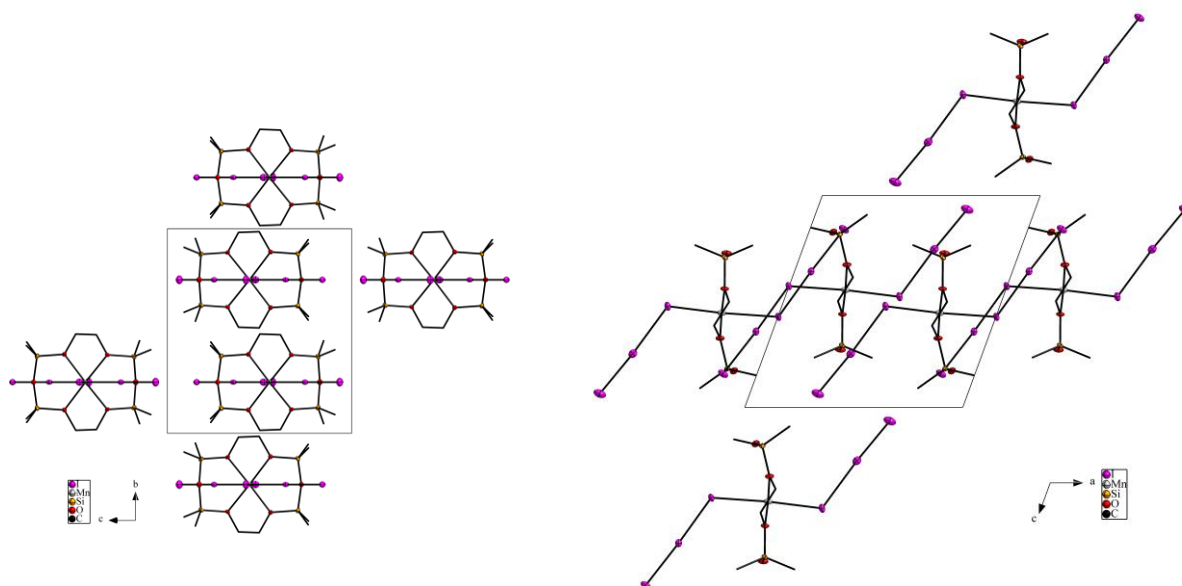
8.2.2 [(I₃)₂Mn(1-Sila[17]Krone-6)]·DCM (**4**)

Summenformel	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₂ I ₄ MnO ₆ Si	
Molekulargewicht /g·mol ¹	941.88	
Farbe, Habitus	Braune Blöcke	
Kristallabmessungen /mm ³	0.186 · 0.166 · 0.148	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 7.9916(4)	α = 111.180(3)
	b = 12.6478(6)	β = 103.676(2)
	c = 15.0167(7)	γ = 95.489(2)
Zellvolumen /Å ³	1347.43(12)	
Dichte /g·cm ⁻³	2.322	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	5.339	
F(000)	878.0	
Temperatur T /K	100.0	
Winkelbereich 2 Θ /°	5.33 – 51.996	
Anzahl der Reflexe	54887	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5281	R(int) = 0.0282
Data / restraints / parameters	5281 / 0 / 246	
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0166	
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0378	
Gütefaktor (GooF)	1.137	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.73 / -0.88	



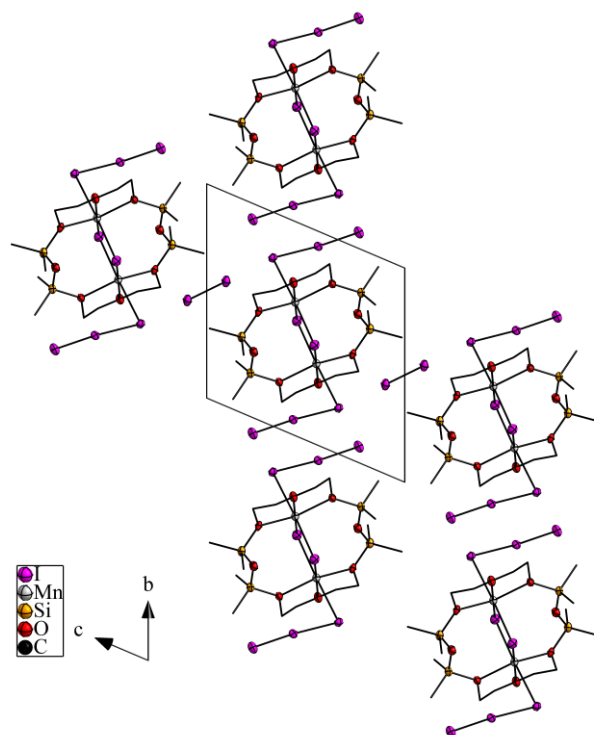
8.2.3 [(I₃)₂Mn(1,3,8,10-tetrasila[14]Krone-6)] (7)

Summenformel	C ₁₂ H ₃₂ I ₆ MnO ₆ Si ₄	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	1201.07	
Farbe, Habitus	Braune Blöcke	
Kristallabmessungen /mm ³		
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 11.6887(6) b = 12.5945(7) c = 12.0815(6)	α = 90 β = 110.092(2) γ = 90
Zellvolumen /Å ³	1670.32(15)	
Dichte /g·cm ⁻³	2.388	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	6.106	
F(000)	1102.0	
Temperatur T /K	100.0	
Winkelbereich 2Θ /°	4.832 – 50.704	
Anzahl der Reflexe	38100	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3203	R(int) = 0.0401
Data / restraints / parameters	3203 / 0 / 150	
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0341	
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0963	
Gütefaktor (Goof)	1.173	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	3.13 / -1.40	



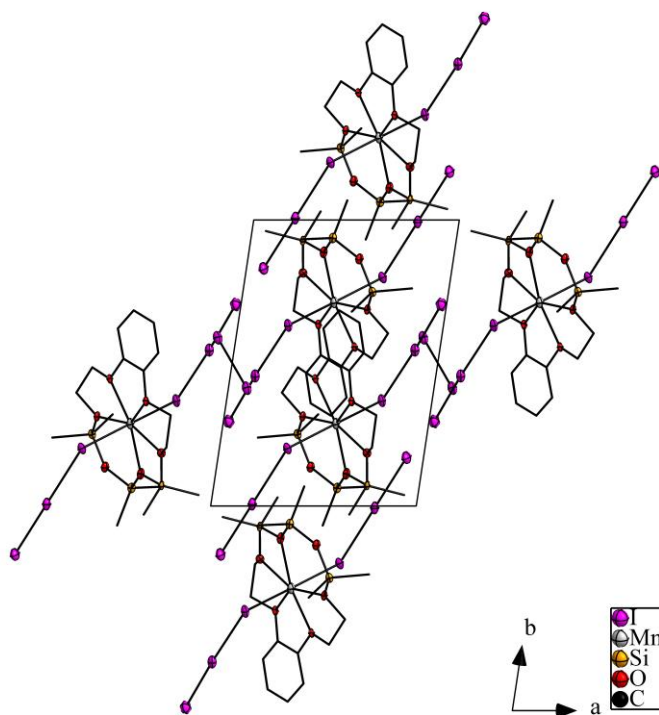
8.2.4 [(I₃)₂(μ-IMn)₂(1,3,11,13-tetrasil[20]Krone-8)]·I₂ (**8**)

Summenformel	C ₁₆ H ₄₀ I ₁₀ Mn ₂ O ₈ Si ₄		
Molekulargewicht /g·mol ¹	1851.72		
Farbe, Habitus	Rote Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³			
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P $\bar{1}$		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	1		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 8.9895(3)	α = 66.981(2)	
	b = 12.1244(4)	β = 87.229(2)	
	c = 11.7358(4)	γ = 76.317(2)	
Zellvolumen /Å ³	1142.46(7)		
Dichte /g·cm ⁻³	2.691		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	58.819		
F(000)	836.0		
Temperatur T /K	293(2)		
Winkelbereich 2 Θ /°	8.156 – 143.57		
Anzahl der Reflexe	21695		
Zahl der unabhängigen Reflexe	4390	R(int) = 0.0713	
Data / restraints / parameters	4390 / 0 / 185		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0412		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0968		
Gütefaktor (GooF)	0.866		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	1.01/-3.28		



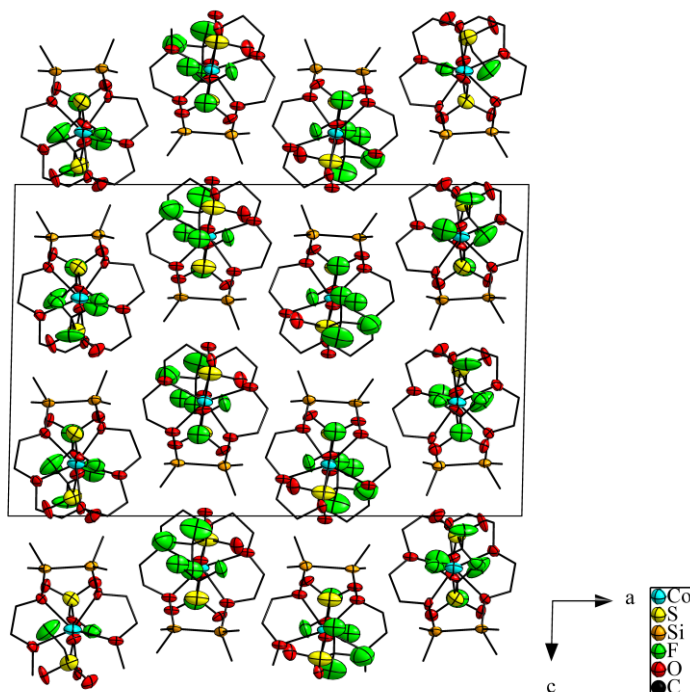
8.2.5 [(I₃)₂Mn(1,3,5-trisila[15]Krone-6)] (10)

Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ I ₇ MnO ₆ Si ₃	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	1345.91	
Farbe, Habitus	Braune Blöcke	
Kristallabmessungen /mm ³		
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	$a = 9.6740(3)$ $\alpha = 81.150(2)$ $b = 13.2400(4)$ $\beta = 74.010(2)$ $c = 14.6201(4)$ $\gamma = 79.409(2)$	
Zellvolumen /Å ³	1758.89(9)	
Dichte /g·cm ⁻³	2.541	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	6.647	
F(000)	1224.0	
Temperatur T /K	100.0	
Winkelbereich 2 θ /°	4.518 – 69.288	
Anzahl der Reflexe	62548	
Zahl der unabhängigen Reflexe	14120	R(int) = 0.2690
Data / restraints / parameters	14120 / 0 / 304	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0797	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1925	
Gütefaktor (GooF)	0.970	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	5.37 / -4.32	



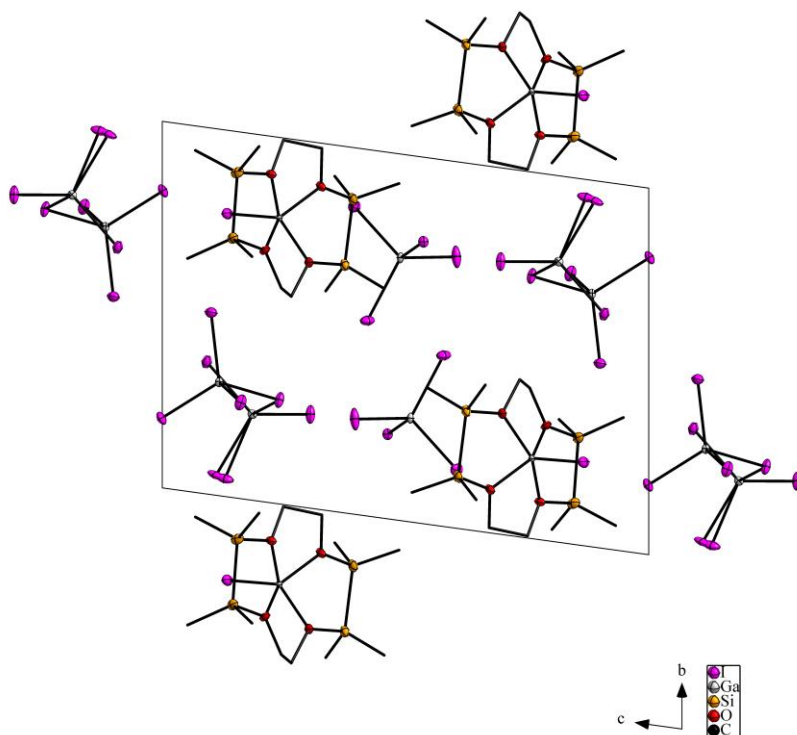
8.2.6 [(OTf)₂Co(1,2-disila[15]Krone-5)] (11)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₈ CoF ₆ O ₁₁ S ₂ Si ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	665.59		
Farbe, Habitus	Blaue Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³			
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	8		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 25.639(7)	α = 90	
	b = 12.615(3)	β = 91.21(2)	
	c = 16.526(4)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	5344(2)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.655		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	8.217		
F(000)	2728.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	8.82 – 86.83		
Anzahl der Reflexe	5288		
Zahl der unabhängigen Reflexe	1853	R(int) = 0.0850	
Data / restraints / parameters	1853 / 0 / 453		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0656		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1751		
Gütefaktor (GooF)	0.897		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.34 / -0.32		



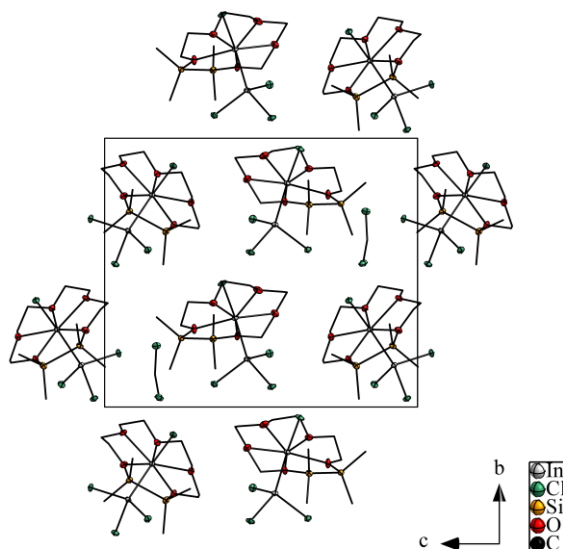
8.2.7 [IGa(1,2,7,8-tetrasilal[12]Krone-4)][Ga₄][Ga₂I₇] (12)

Summenformel	C ₁₂ H ₃₂ Ga ₄ I ₁₂ O ₄ Si ₄	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	2154.41	
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln	
Kristallabmessungen /mm ³	0.468 · 0.389 · 0.242	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	$a = 10.6365(5)$ $\alpha = 81.363(3)$ $b = 13.4906(6)$ $\beta = 85.741(2)$ $c = 17.5100(8)$ $\gamma = 74.809(2)$	
Zellvolumen /Å ³	2395.66(19)	
Dichte /g·cm ⁻³	2.987	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	10.076	
F(000)	1904.0	
Temperatur T /K	100.0	
Winkelbereich 2 θ /°	4.4 – 52	
Anzahl der Reflexe	48774	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9418	R(int) = 0.0424
Data / restraints / parameters	9418 / 0 / 344	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0240	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0365	
Gütefaktor (Goof)	1.024	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.87 / -0.75	



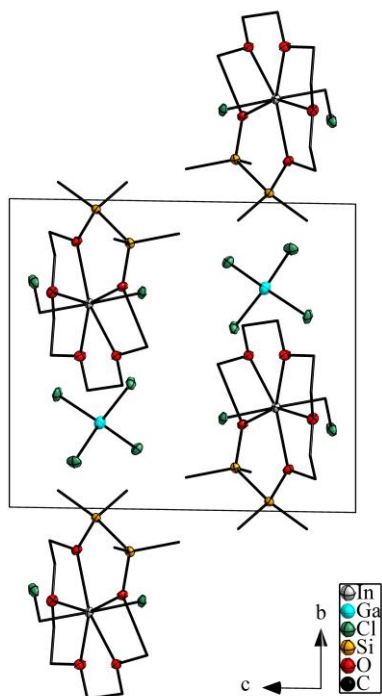
8.2.8 [Cl₃InIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl]·DCM (**13**)

Summenformel	C _{12.5} H ₂₉ Cl ₅ In ₂ O ₅ Si ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	722.43		
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke		
Kristallabmessungen /mm ³	0.296 · 0.237 · 0.158		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 9.8190(5)	α = 90	
	b = 15.0104(7)	β = 102.689(2)	
	c = 17.9139(9)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	2575.8(2)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.863		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.422		
F(000)	1420.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	4.662 – 50.692		
Anzahl der Reflexe	9354		
Zahl der unabhängigen Reflexe	9205	R(int) = 0.0328	
Data / restraints / parameters	9205 / 1 / 488		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0173		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0530		
Gütefaktor (GooF)	1.091		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.75 / -0.48		
Flackparameter	0.461(17)		



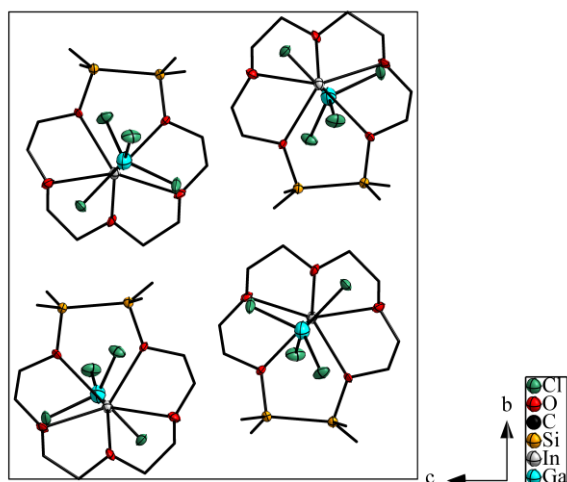
8.2.9 [H₂CClIn(1,2-disila[15]Krone-5)Cl][GaCl₄] (14)

Summenformel	C ₁₃ H ₃₀ Cl ₆ GaInO ₅ Si ₂	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	719.79	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen /mm ³	0.38 · 0.237 · 0.138	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 9.4873(3)	α = 88.853(2)
	b = 11.3711(4)	β = 76.6980(10)
	c = 13.1166(4)	γ = 88.8100(10)
Zellvolumen /Å ³	1376.60(8)	
Dichte /g·cm ⁻³	1.737	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.506	
F(000)	716.0	
Temperatur T /K	100.0	
Winkelbereich 2 θ /°	4.762 – 59.994	
Anzahl der Reflexe	57154	
Zahl der unabhängigen Reflexe	8019	R(int) = 0.0218
Data / restraints / parameters	8019 / 0 / 258	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0146	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0351	
Gütefaktor (Goof)	1.075	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.64 / -0.39	



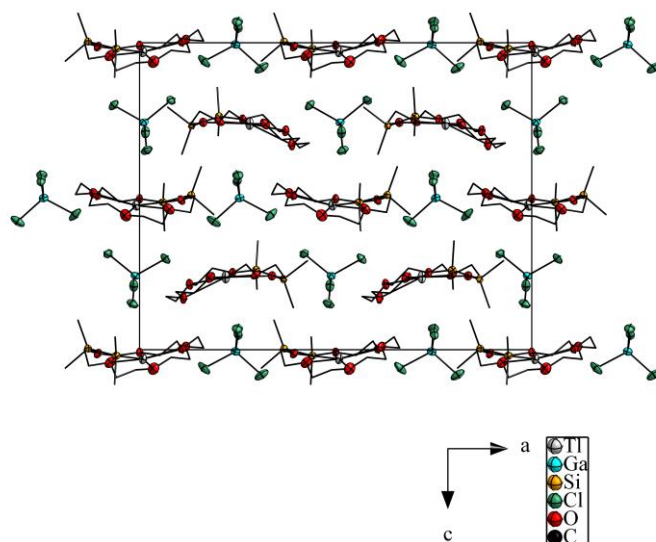
8.2.10 [In(1,2-disila[15]Krone-5)][GaCl₄] (**15**)

Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₄ GaInO ₅ Si ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	634.86		
Farbe, Habitus	Gelbe Blöcke		
Kristallabmessungen /mm ³	0.412 · 0.336 · 0.224		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 10.3713(5)	α = 90	
	b = 16.5145(9)	β = 96.980(2)	
	c = 14.5544(8)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	2474.4(2)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.704		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2.567		
F(000)	1264.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	4.572 – 53.98		
Anzahl der Reflexe	80914		
Zahl der unabhängigen Reflexe	5388	R(int) = 0.0421	
Data / restraints / parameters	5388 / 0 / 419		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0228		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0491		
Gütefaktor (GooF)	1.112		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.52 / -0.25		



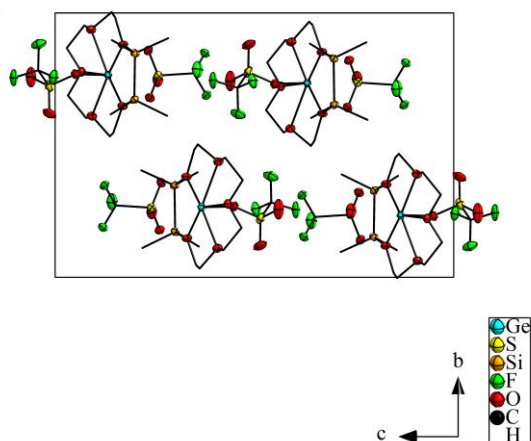
8.2.11 [Tl(1,2-disila[18]Krone-6)][GaCl₄] (**16**)

Summenformel	C ₁₄ H ₃₂ Cl ₄ GaO ₆ Si ₂ Tl		
Molekulargewicht /g·mol ¹	768.46		
Farbe, Habitus	Farblose Stäbchen		
Kristallabmessungen /mm ³	0.151 · 0.13 · 0.074		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	Pca2 ₁		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	8		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 24.1097(14)	α = 90	
	b = 12.2629(6)	β = 90	
	c = 18.8714(9)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	5579.4(5)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.830		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	7.228		
F(000)	2976.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	3.322 – 53		
Anzahl der Reflexe	29501		
Zahl der unabhängigen Reflexe	11558	R(int) = 0.0379	
Data / restraints / parameters	11558 / 1 / 513		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0415		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1087		
Gütefaktor (GooF)	1.046		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	1.14 / -1.56		
Flackparameter	-0.001(5)		



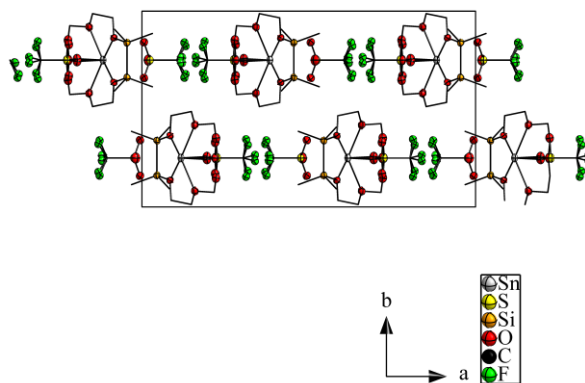
8.2.12 [TfOGe(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**19**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₈ F ₆ GeO ₁₁ S ₂ Si ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	679.25		
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³	0.15 · 0.12 · 0.115		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 9.9436(6)	α = 90	
	b = 13.3520(9)	β = 97.989(5)	
	c = 20.3308(14)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	2673.1(3)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.688		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	1.483		
F(000)	1384.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	3.66 – 56.998		
Anzahl der Reflexe	36762		
Zahl der unabhängigen Reflexe	6779	R(int) = 0.0440	
Data / restraints / parameters	6779 / 0 / 329		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0264		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0587		
Gütefaktor (GooF)	0.897		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.46 / -0.28		



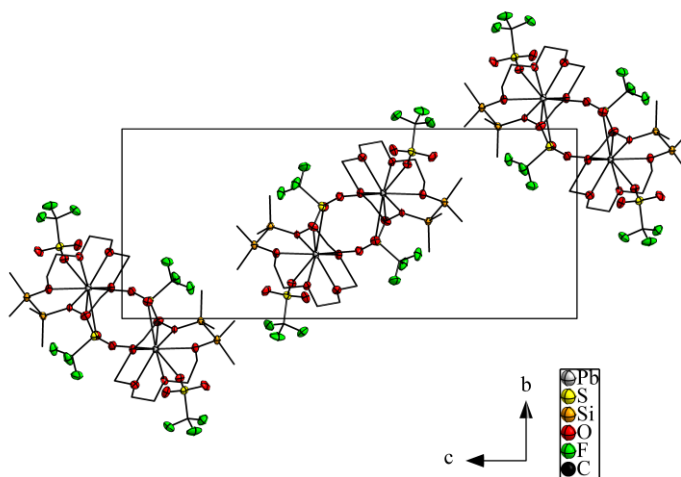
8.2.13 [TfOSn(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**20**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₈ F ₆ O ₁₁ S ₂ Si ₂ Sn		
Molekulargewicht /g·mol ¹	725.35		
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³	0.022 · 0.021 · 0.011		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Pnma</i>		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 22.7195(3)	α = 90	
	b = 13.3327(2)	β = 90	
	c = 8.77380(10)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	2657.69(6)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.813		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	10.850		
F(000)	1456.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2 Θ /°	7.782 – 152.312		
Anzahl der Reflexe	22579		
Zahl der unabhängigen Reflexe	2871	R(int) = 0.0410	
Data / restraints / parameters	2871 / 0 / 181		
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0391		
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1136		
Gütefaktor (GooF)	1.131		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.80 / -0.97		



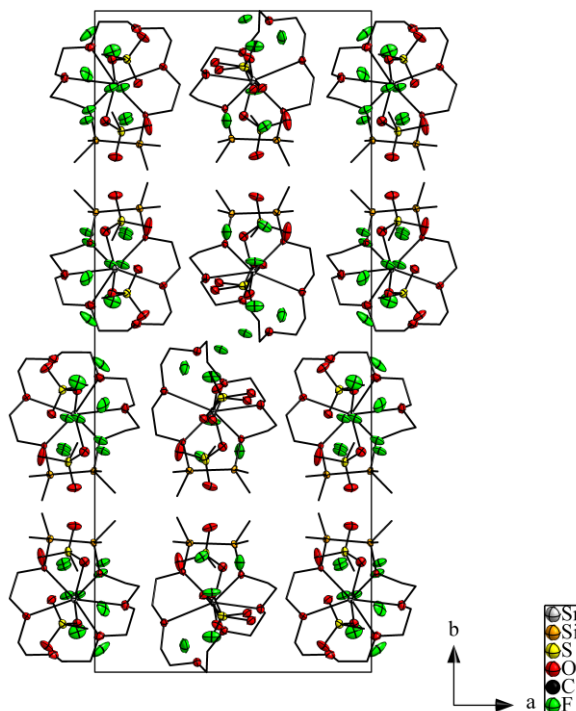
8.2.14 [TfOPb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf] (**21**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₈ F ₆ O ₁₁ PbS ₂ Si ₂	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	813.85	
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln	
Kristallabmessungen /mm ³	0.07 · 0.015 · 0.015	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	4	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	<i>a</i> = 8.4771(5)	<i>α</i> = 90
	<i>b</i> = 11.5032(4)	<i>β</i> = 92.664(4)
	<i>c</i> = 27.6365(14)	<i>γ</i> = 90
Zellvolumen /Å ³	2692.0(2)	
Dichte /g·cm ⁻³	2.008	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	6.602	
<i>F</i> (000)	1584.0	
Temperatur <i>T</i> /K	100.0	
Winkelbereich 2 <i>θ</i> /°	4.61 – 51.998	
Anzahl der Reflexe	38144	
Zahl der unabhängigen Reflexe	38144	<i>R</i> (int) = 0.0757
Data / restraints / parameters	38144 / 0 / 330	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0704	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1854	
Gütefaktor (GooF)	0.953	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	4.01 / -3.07	



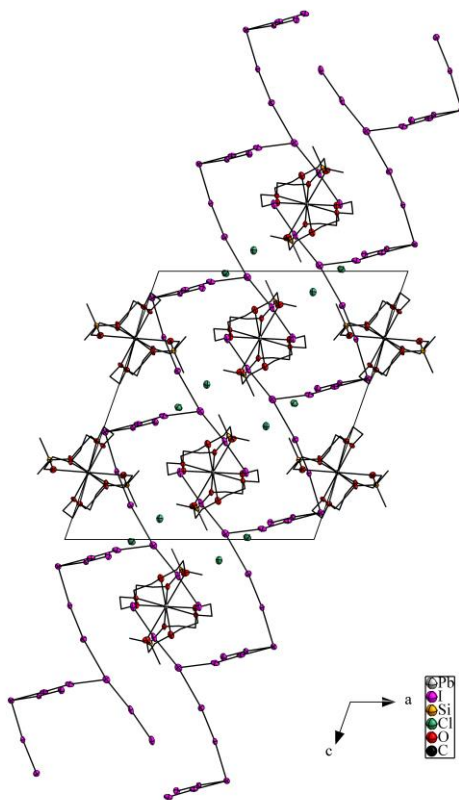
8.2.15 [(TfO)₂Sn(1,2-disila[18]Krone-6)] (22)

Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ F ₆ O ₁₂ S ₂ Si ₂ Sn	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	769.40	
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln	
Kristallabmessungen /mm ³	0.345 · 0.068 · 0.048	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	8	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 14.4959(8)	$\alpha = 90$
	b = 34.4703(19)	$\beta = 95.854(2)$
	c = 11.8367(7)	$\gamma = 90$
Zellvolumen /Å ³	5883.7(6)	
Dichte /g·cm ⁻³	1.737	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	1.183	
F(000)	3104.0	
Temperatur T /K	100.0	
Winkelbereich 2 Θ /°	4.398 – 50.864	
Anzahl der Reflexe	95749	
Zahl der unabhängigen Reflexe	10837	R(int) = 0.0638
Data / restraints / parameters	10837 / 0 / 698	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0385	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0773	
Gütefaktor (GooF)	1.041	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.91 / -0.65	



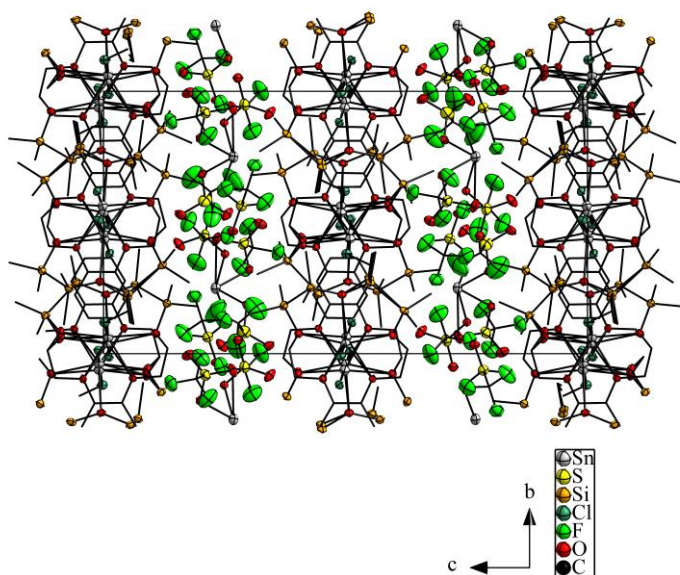
8.2.16 [Pb(1-sila[14]Krone-5)₂][I₁₀]·DCM (**23**)

Summenformel	C ₂₁ H ₄₆ Cl ₂ I ₁₀ O ₁₀ PbSi ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	2061.85		
Farbe, Habitus	Braune Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³			
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2/c		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 19.1210(8)	α = 90	
	b = 12.4330(5)	β = 109.3080(10)	
	c = 21.8043(9)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	4892.0(3)		
Dichte /g·cm ⁻³	2.799		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	9.957		
F(000)	3704.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	4.514 – 50		
Anzahl der Reflexe	108325		
Zahl der unabhängigen Reflexe	8609	R(int) = 0.0308	
Data / restraints / parameters	8609 / 0 / 421		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0181		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0369		
Gütefaktor (GooF)	1.125		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	1.31 / -1.01		



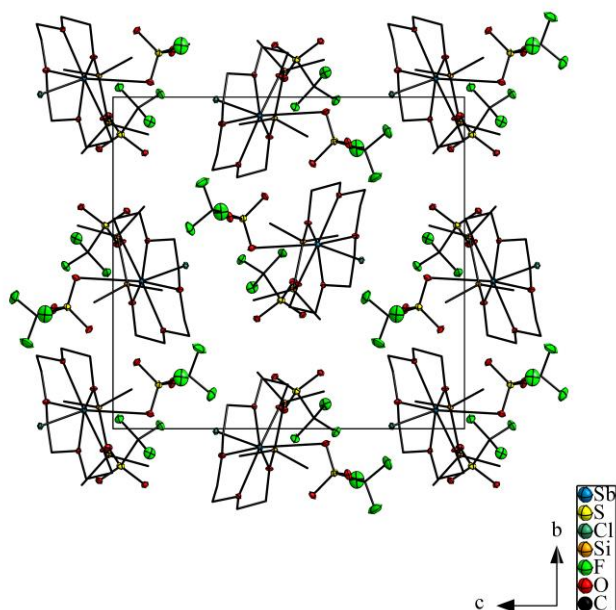
8.2.17 [SnCl(1,2,4,5-Tetrasila-benzo[15]krone-5)]₂[Sn(OTf)₄] (**24**)

Summenformel	C ₄₀ H ₇₂ Cl ₂ F ₁₂ O ₂₂ S ₄ Si ₈ Sn ₃		
Molekulargewicht /g·mol ¹	1912.90		
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke		
Kristallabmessungen /mm ³	0.7 · 0.04 · 0.026		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 22.1790(3)	α = 90	
	b = 13.5241(3)	β = 93.4950(10)	
	c = 24.9955(4)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	7483.5(2)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.698		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	11.664		
F(000)	3824.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	7.086 – 134		
Anzahl der Reflexe	73708		
Zahl der unabhängigen Reflexe	13283	R(int) = 0.0566	
Data / restraints / parameters	13283 / 0 / 901		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0494		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1306		
Gütefaktor (GooF)	1.027		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	2.48 / -1.26		



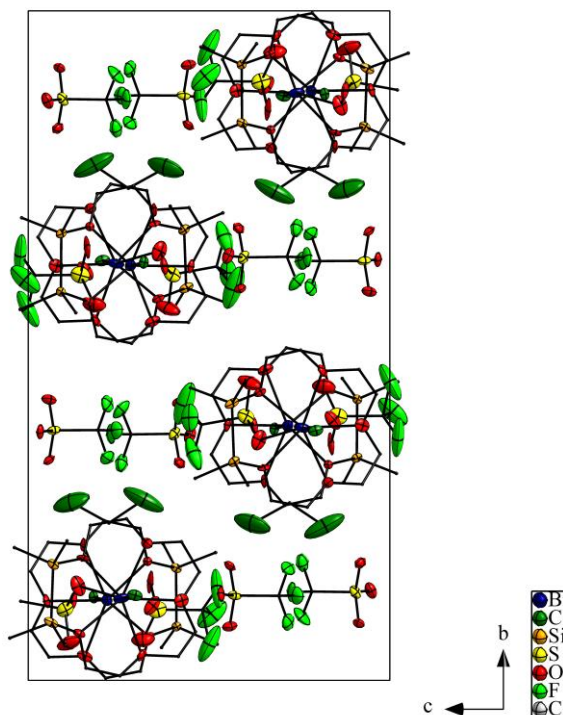
8.2.18 [ClSb(1,2-disila[15]Krone-5)][OTf]₂ (**25**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₈ ClF ₆ O ₁₁ S ₂ SbSi ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	763.86		
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³	0.38 · 0.324 · 0.256		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 11.6308(5)	α = 90	
	b = 14.9830(6)	β = 90	
	c = 15.8808(6)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	2767.46(19)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.833		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	1.420		
F(000)	1528.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	4.434 – 51.984		
Anzahl der Reflexe	32876		
Zahl der unabhängigen Reflexe	5444	R(int) = 0.0204	
Data / restraints / parameters	5444 / 0 / 338		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0125		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0327		
Gütefaktor (GooF)	1.103		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.22 / -0.39		
Flackparameter	-0.023(3)		



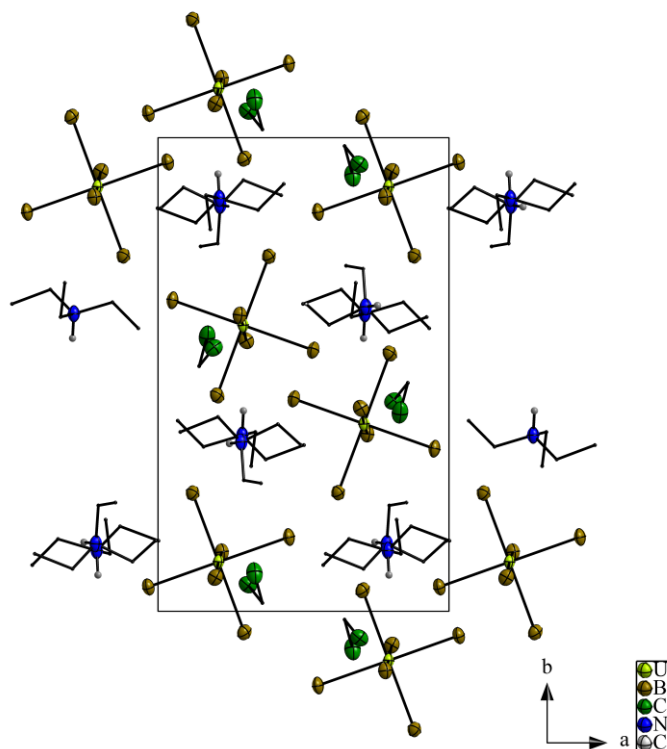
8.2.19 [ClBi(1,2-disila[15]Krone-5)OTf][OTf] (**26**)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₈ BiClF ₆ O ₁₁ S ₂ Si ₂		
Molekulargewicht /g·mol ¹	837.05		
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln		
Kristallabmessungen /mm ³			
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	C2/m		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 14.9687(12)	α = 90	
	b = 13.4961(11)	β = 103.401(2)	
	c = 15.8401(13)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	3112.9(4)		
Dichte /g·cm ⁻³	1.766		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	6.031		
F(000)	1551.0		
Temperatur T /K	100.0		
Winkelbereich 2Θ /°	4.528 – 45.728		
Anzahl der Reflexe	24215		
Zahl der unabhängigen Reflexe	2228	R(int) = 0.0558	
Data / restraints / parameters	2228 / 0 / 210		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.1013		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.3206		
Gütefaktor (GooF)	2.977		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	7.06 / -1.78		



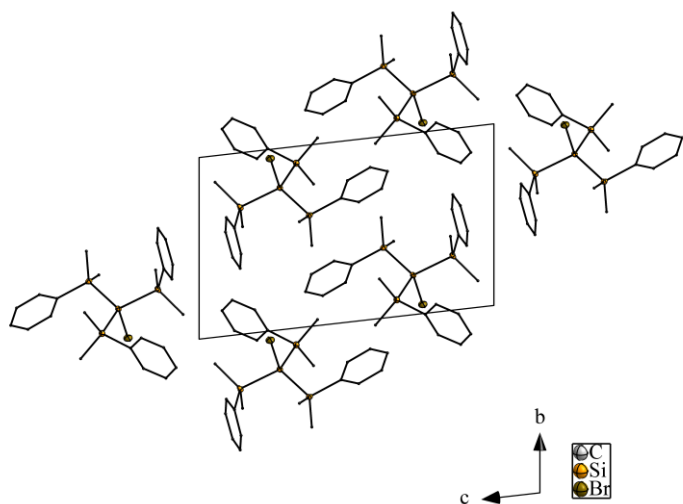
8.2.20 [HNEt₃]₂[UBr₆]·DCM (27)

Summenformel	C ₁₃ H ₃₄ Br ₆ Cl ₂ N ₂ U		
Molekulargewicht /g·mol ¹	1006.81		
Farbe, Habitus	Braune Plättchen		
Kristallabmessungen /mm ³			
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4		
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 10.7281(3)	α = 90	
	b = 17.4490(4)	β = 92.052(2)	
	c = 15.0044(5)	γ = 90	
Zellvolumen /Å ³	2806.94(14)		
Dichte /g·cm ⁻³	2.382		
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	14.516		
F(000)	1848.0		
Temperatur T /K	293(2)		
Winkelbereich 2Θ /°	3.582 – 53.558		
Anzahl der Reflexe	36237		
Zahl der unabhängigen Reflexe	5945	R(int) = 0.2536	
Data / restraints / parameters	5945 / 0 / 223		
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0587		
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1556		
Gütefaktor (GooF)	1.052		
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	3.15 / -3.19		



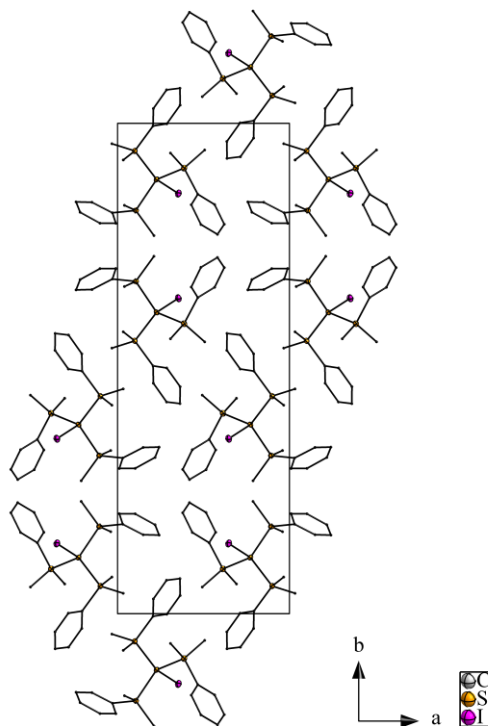
8.2.21 BrSi(SiMe₂Ph)₃ (**29**)

Summenformel	C ₂₄ H ₃₃ Si ₄ Br	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	513.77	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen /mm ³		
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 9.0937(6) α = 95.831(2) b = 9.5176(6) β = 102.229(2) c = 15.8950(11) γ = 92.493(2)	
Zellvolumen /Å ³	1334.55(15)	
Dichte /g·cm ⁻³	1.279	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	1.729	
F(000)	536.0	
Temperatur T /K	293(2)	
Winkelbereich 2 θ /°	4.312 – 50.674	
Anzahl der Reflexe	22203	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4856	R(int) = 0.0475
Data / restraints / parameters	4856 / 0 / 268	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0265	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0624	
Gütefaktor (Goof)	1.036	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.34 / -0.25	



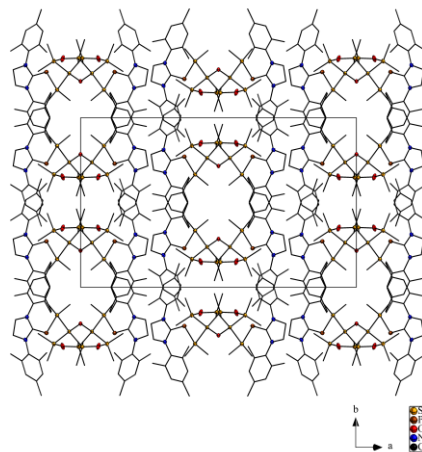
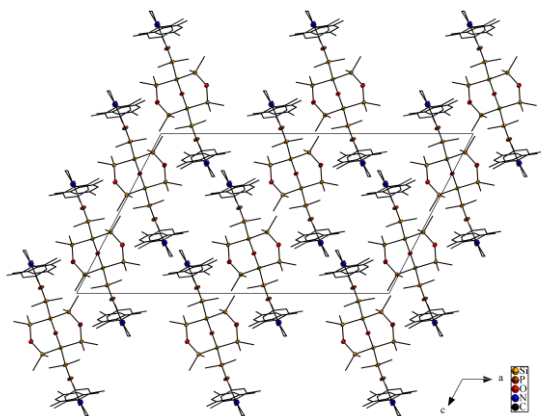
8.2.22 ISi(SiMe₂Ph)₃ (**30**)

Summenformel	C ₂₄ H ₃₃ Si ₄ I	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	560.76	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen /mm ³		
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	4	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	<i>a</i> = 10.3373(5)	<i>α</i> = 90
	<i>b</i> = 29.4656(13)	<i>β</i> = 92.932(2)
	<i>c</i> = 8.9674(4)	<i>γ</i> = 90
Zellvolumen /Å ³	2727.8(2)	
Dichte /g·cm ⁻³	1.365	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	1.359	
<i>F</i> (000)	1144.0	
Temperatur <i>T</i> /K	293(2)	
Winkelbereich 2 Θ /°	4.18 – 50.644	
Anzahl der Reflexe	42314	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4974	<i>R</i> (int) = 0.0610
Data / restraints / parameters	4974 / 0 / 268	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0262	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0506	
Gütefaktor (GooF)	1.070	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.45 / -0.42	



8.2.23 SIMesPSi(Me)₂-Si {μ-(O(SiMe₂)₂)₂μ-(O)} Si-Si(Me)₂PSIMes (**31**)

Summenformel	C ₅₄ H ₈₈ N ₄ O ₃ P ₂ Si ₈	
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	1127.94	
Farbe, Habitus	Orangefarbene Stäbe	
Kristallabmessungen /mm ³		
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4	
Zellkonstanten /Å bzw. /°	a = 30.1012(15)	α = 90
	b = 16.3452(9)	β = 117.782(2)
	c = 17.3998(9)	γ = 90
Zellvolumen /Å ³	7574.0(7)	
Dichte /g·cm ⁻³	0.989	
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	0.219	
F(000)	2424.0	
Temperatur T /K	110(2)	
Winkelbereich 2Θ /°	4.396 – 56.37	
Anzahl der Reflexe	123295	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9296	R(int) = 0.0659
Data / restraints / parameters	9296 / 0 / 333	
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0369	
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0874	
Gütefaktor (Goof)	1.026	
Restelektronendichte (max/min) /e·Å ⁻³	0.36 / -0.29	



Danksagung

Diese letzten Seiten sollen all jenen Menschen gewidmet sein, ohne die ein Gelingen der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Der größte Dank gilt meinem Doktorvater Carsten von Hänisch für die spannenden Diskussionen, die stete Motivation und die wunderbare Unterstützung. Vor allem danke ich aber für die vielen verschiedenen Themengebiete an denen ich arbeiten durfte und in denen ich genau das tun durfte, was ich mir von der anorganischen Chemie versprochen habe, nämlich mit dem ganzen Periodensystem der Elemente zu arbeiten. Ich danke ebenfalls für das in mich gesetzte Vertrauen und die schönen Momente auch außerhalb des Labors wie die Abende am Lagerfeuer des alljährlichen Ederseeseminars. Vielen Dank Carsten!

Bei Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen möchte ich mich herzlich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Mein Dank auch für die schönen fachlichen sowie nicht-fachlichen Diskussionen u.a. über Asterix & Obelix Comics und für die stete Erinnerung an meine schauspielerischen Talente während der AC-Weihnachtsfeier.

Ich danke auch Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz und Prof. Dr. Michael Gottfried für die bereitwillige Teilnahme an der Prüfungskommission.

Für die vielen verschiedenen Messungen danke ich dem Personal der Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie, die immer für ein offenes Wort bereit standen und viel Mühe in die Aufträge investiert haben.

Danken möchte ich auch der DFG sowie dem Graduiertenkolleg GRK 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“ für die Unterstützung und die vielen interessanten Seminare und Vorlesungen die ich in diesem Rahmen besuchen durfte. Ein Highlight waren auch immer die Tagungen außerhalb von Marburg, bei denen neben den fachlichen Diskussionen auch ein frohes Miteinander an der Tagesordnung stand.

Ein besonderer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises von Hänisch namentlich, Manuel, Markus, Max, Selina, Fabian, Simon, Hannah, Tobias, Christian, Roman, Anne, Daniel, Benny, Otfried und Kirsten. Mit euch hatte ich während der Arbeit immer eine motivierte, produktive und spaßige Arbeitsatmosphäre und gerade die Kaffeepausen am Anfang und Ende der Woche werden unvergessen bleiben. Für die Einführung in das Labor 2 des Arbeitskreises von Hänisch möchte ich dem „alten & weisen“ Max herzlich danken. Auf dich konnte ich mich immer verlassen und die schönen Gesangsduette haben auf jeden Fall zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Zudem hege ich die

Hoffnung, dass Hannah und Tobias diese Tradition an weitere Chemiker des Labors 2 weitertragen.

Für die Messungen besonderer Fälle von Einkristallen möchte ich mich bei Fabian, Christian, Bertram und Lars bedanken, sowie bei Markus beim Helfen der quantenchemischen Berechnungen und der Hilfe für das Lösen und Verfeinern komplizierter Datensätze.

Auch gedankt sei den zahlreichen Studierenden in den Praktika die ich betreut habe sowie meinem Bachelor- und Vertiefungsstudenten Julius, Alena, Martin und Joshua, die ebenfalls zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Die vielen Aktivitäten während und auch außerhalb der Universität mit Manuel, Markus, Max und Bertram haben mir stets eine Lockerheit bewahrt und ich konnte immer auf euch bauen, bei chemischen wie auch nicht-chemischen Problemen. Ich danke euch!

Ein großes Dank geht an meine Eltern und meinem Bruder, die mich nicht nur ständig unterstützt sondern auch immer an mich geglaubt haben. Ein ganz herzlicher Dank!

Zuletzt gilt ein ganz besonderer Dank meiner Frau Stella. Nicht nur in den fröhlichen Stunden auch in den anstrengenden konnte ich mich stets auf dich verlassen. Für den wundervollen Weg, den wir gemeinsam begonnen haben und dein bedingungsloses Vertrauen danke ich dir!